



Rúbia dos Santos Risso
Mestre em Engenharia Química

**Reator de membrana catalítica polimérica
na produção de biodiesel. Otimização da
atividade do CaO como catalisador e
soluções para maior eficiência da
membrana.**

Tese para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, Prof. Auxiliar, Faculdade
de Ciências e Tecnologia / Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Goulão Crespo

Arguentes: Prof. Doutor José Eduardo Castanheira
Doutora Anabela Valente

Vogal: Prof^a. Doutora Isabel Coelho



Fevereiro, 2019

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Rúbia dos Santos Risso
Mestre em Engenharia Química

**Reator de membrana catalítica polimérica na
produção de biodiesel. Otimização da atividade do
CaO como catalisador e soluções para maior
eficiência da membrana.**

Tese para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química e
Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, Prof. Auxiliar, Faculdade de Ciências
e Tecnologia / Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Goulão Crespo

Arguentes: Prof. Doutor José Eduardo Castanheira
Doutora Anabela Valente

Vogal: Prof^a. Doutora Isabel Coelho

Fevereiro, 2019

Reator de membrana catalítica polimérica na produção de biodiesel. Otimização da atividade do CaO como catalisador e soluções para maior eficiência da membrana

Direitos de cópia

O conteúdo da presente dissertação é da responsabilidade do autor.

Não é permitido reproduzir, todo ou em parte, o conteúdo desta tese, sem a autorização prévia do autor por escrito.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta tese através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

O autor,

Rúbia dos Santos Risso

Copyright

The content of this work lays on author's responsibility.

It is not permitted to reproduce, in whole or in part, the content of this dissertation, without the prior permission of the author by writing.

Faculdade de Ciências e Tecnologia and Universidade NOVA de Lisboa have the perpetual right with no geographical boundaries, to archive and publish this dissertation through printed copies reproduced on paper or digital form or by any means known or to be invented, and to deliver through scientific repositories and to allow its copy and distribution for educational purposes or research, not commercial, as long as the credit is given to the author and editor.

The author,

Rúbia dos Santos Risso

À vó Georgina (*in memorian*), porque minhas conquistas serão sempre dedicadas a ela.

AGRADECIMENTOS

Início agradecendo ao meu orientador, Prof. Doutor Joaquim Vital, pela oportunidade de trabalhar em um de seus projetos científicos e por partilhar seu grande conhecimento. Obrigada também pela paciência, dedicação e disponibilidade. Foi um prazer e uma honra trabalhar estes anos sob sua orientação!

O meu sincero agradecimento à Prof^a Doutora Isabel Fonseca pelo grande auxílio na condução deste trabalho, pela sua generosidade, carinho e amizade.

Agradeço ao Prof. Doutor Paulo Mota pela solicitude e incentivo especialmente no início desta caminhada.

Um enorme obrigada a todo o grupo MAC pelas oportunidades e palavras de incentivo, mas principalmente por terem me recebido tão bem. Agradeço em especial às doutoras Maria Bernardo, Márcia Ventura e Inês Matos pela amizade, pelos conselhos, pelos momentos de descontração e pelas inúmeras ajudas ao longo destes anos.

Obrigada aos meus colegas e amigos João Valentim e Abimaelle Chibério. O primeiro, pela importante ajuda no início do percurso com as membranas, outro pelo apoio e motivação, e aos dois pelas muitas risadas partilhadas com cafés! Agradeço também ao Diogo Dias pelas experiências compartilhadas e momentos de descontração. Obrigada por tornarem essa caminhada mais leve!

À Dona Palminha e à Dona Maria José, agradeço muito o carinho, a disponibilidade e prontidão em ajudar-me.

Ao Pedro Ferraz e à Claudia Duarte, agradeço pela contribuição na execução de parte dos experimentos deste trabalho. Agraço muito também a Doutora Helena Casimiro pelo auxílio com a irradiação das membranas.

Obrigada aos meus pais, pelo exemplo que são e pelo suporte essencial nessa, e em todas, as etapas da minha vida. Obrigada ao meu irmão, a minha cunhada-irmã e a minha madrinha-mãe pelo apoio e carinho de sempre. Não posso deixar de agradecer o restante da minha família: a torcida e o amor de cada um fizeram toda a diferença!

Ao meu namorado Bruno, agradeço pelo imenso e importante apoio, pelo carinho e compreensão na reta final desta caminhada.

O meu agradecimento ao CNPq, pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutoramento que permitiu realizar o trabalho apresentado nesta tese e garantir minha permanência em Portugal durante estes 3 anos e 5 meses. Agradeço também ao LAQV/REQUIMTE pelo apoio financeiro ao trabalho.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para o sucesso desta tese, o meu reconhecido agradecimento.

RESUMO

O biodiesel, apesar de ser considerado uma alternativa promissora ao diesel fóssil, tem como principal entrave comercial o alto custo de produção. O desenvolvimento de membranas catalíticas oferece a possibilidade de reduzir o custo, além de ser ecologicamente mais amigável. A aplicação destas em reatores de membrana permite realizar a reação com a separação simultânea dos subprodutos e eliminar a etapa de separação do catalisador, porém, é uma tecnologia ainda pouco explorada. A presente tese tem o objetivo de contribuir para a viabilidade técnica do uso de reator de membrana catalítica polimérica na produção de biodiesel empregando óxido de cálcio (CaO) derivado de resíduos industriais como catalisador. O emprego de catalisadores obtidos de biomassa contribui para o desenvolvimento de um processo econômica e ambientalmente sustentável.

Cascas de ovo, ostra e amêijoas foram caracterizadas e utilizadas como fontes de CaO. A atividade catalítica do óxido foi otimizada com o aumento da área específica das partículas através da aplicação de duas técnicas: irradiação de ultrassons e ciclos de hidratação-desidratação-calcinação. O melhor resultado foi obtido com o catalisador derivado de casca de ostra submetido a dois ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD2), o qual exibiu uma atividade quase 3 vezes maior com relação ao catalisador não tratado. Nesta primeira etapa, a atividade catalítica foi avaliada em reações de síntese de biodiesel a partir de óleo de soja em reator do tipo batelada.

Em uma segunda etapa, membranas catalíticas poliméricas foram produzidas buscando o melhor balanço entre atividade e seletividade. Pelos bons resultados apresentados em estudos prévios do grupo, a membrana de poli (álcool vinílico) (PVA) reticulada com hexametileno diisocianato (HDI) (14%) com carga de catalisador (casca de ovo calcinada) de 20% foi utilizada inicialmente como referência. A partir daí, diferentes configurações com relação a carga de catalisador, reticulação e material polimérico foram avaliadas e testadas. A membrana obtida através de novo método de preparação, com blenda polimérica de PVA (80% m/m) e k-carragenana (20% m/m), com 20% de carga de OHYD2 e 14% de reticulação com HDI apresentou o melhor balanço entre atividade e seletividade deste trabalho. As performances das membranas foram avaliadas através de reações de metanólise do óleo de soja em reator de membrana do tipo contator.

Palavras-chave: Membrana polimérica, reator de membrana, catálise heterogênea, óxido de cálcio, biodiesel.

ABSTRACT

The biodiesel, despite being the most promising alternative to diesel, has the high cost of production as the main commercial obstacle. The development of catalytic membranes offers the opportunity to reduce the cost of biodiesel production, besides being more environmentally friendly. The application of this kind of membrane in a membrane reactor allows removing the byproducts simultaneously with the reaction. However, it is still a little-explored technology. Thus, this work has the aim of contributing to the technical feasibility of the use of a polymeric membrane reactor for biodiesel production employing calcium oxide (CaO) derived from industrial waste as the catalyst. The application of biomass-derived catalysts contributes to the economic and environmental sustainability of the process.

Shells of egg, oyster and clam were used as sources of CaO. The catalytic activity of the oxide was optimized increasing the specific surface area of the particles through the application of two techniques: ultrasonic irradiation and hydration-dehydration-calcination cycles. The best result was obtained with the catalyst derived from oyster shell submitted to two cycles of hydration-dehydration-calcination (OHYD2), which exhibited an activity almost 3 times higher than the untreated catalyst. In this first step, the catalytic activity was evaluated in reactions of synthesis of biodiesel from soybean oil in a batch reactor.

In the second step, catalytic polymeric membranes were prepared seeking the best balance between activity and selectivity. Due to the good results of previous studies of the research group, the membrane of poly(vinyl alcohol) (PVA) reticulated with hexamethylene diisocyanate (HDI) (14%) and with catalyst loading of 20% (eggshell calcined) was used initially as reference. From then on, different configurations regarding the catalyst loading, reticulation and polymeric material were evaluated and tested. The membrane obtained through a new preparation method, with a polymeric blende of PVA (80% w/w) and k-carrageenan (20% w/w), with a catalyst (OHYD2) loading of 20% and reticulation of 14% (HDI) presented the best balance between activity and selectivity of this work. The performances of the membranes were evaluated through methanolysis reactions of soybean oil in a contactor-type membrane reactor.

Keywords: Polymeric membrane, membrane reactor, heterogeneous catalysis, calcium oxide, biodiesel.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET - Brunauer-Emmett-Teller

B J H - Barrett-Joyner-Halenda

CHYD n - Casca de amêijoia submetida a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação

CSC - Casca de amêijoia calcinada (*Clam Shell Calcined*)

DMF - *N,N*-dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

EULTx - Casca de ovo submetida a x horas de irradiação de ultrassons

ESC - Casca de ovo calcinada (*Eggshell Calcined*)

FAME - *Fatty Acid Methyl Esters*

FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy*

ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

OHYD n - Casca de ostra submetida a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação

OHYD2-HYD - Amostra de OHYD2 não submetida ao passo final de calcinação do segundo ciclo

OSC - Casca de ostra calcinada (*Oyster Shell Calcined*)

PCMR - *Polymeric Catalytic Membrane Reactor*

PVA - Poli (álcool vinílico)

r_{max} - Velocidade máxima da reação de transesterificação

S_{BET} - Área específica calculada pelo método BET

SEM - *Scanning Electron Microscope*

TDI - Hexametileno diisocianato

TPD - *Temperature Programmed Desorption*

XRD - *X-ray Diffraction*

SUMÁRIO

1. PROPÓSITO DA PESQUISA	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo e Justificação.....	2
1.3 Conteúdo	3
2. INTRODUÇÃO	5
2.1 Biodiesel	5
2.1.1 Contextualização	5
2.1.2 Processo de produção.....	7
2.1.3 Desafios do processo tradicional de produção	8
2.2 Catálise Heterogênea	9
2.2.1 Catálise heterogênea na produção de biodiesel.....	9
2.2.2 CaO como catalisador	10
2.2.3 CaO obtido de resíduos sólidos	12
2.2.4 Desafios da utilização do CaO como catalisador.....	14
2.3 Reator de membrana.....	14
2.3.1 Reator de membrana na produção de biodiesel	14
2.3.2 Membranas.....	17
2.3.3 Classificação, propriedades e preparação de membranas poliméricas	18
2.3.4 Reator de membrana polimérica catalítica (PCMR).....	19
3. OTIMIZAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO CaO DERIVADO DE CASCAS RESIDUAIS ...	21
3.1 Introdução e Objetivo.....	21
3.1.1 Métodos de otimização da atividade catalítica do CaO	21
3.1.2 Objetivo.....	22
3.2 Experimentos	22
3.2.1 Materiais	22
3.2.2 Preparação dos catalisadores.....	22
3.2.3 Técnica de irradiação de ultrassons.....	23
3.2.4 Ciclos de hidratação-desidratação-calcinação.....	23
3.2.5 Caracterização das cascas e catalisadores	23
3.2.6 Testes catalíticos.....	25
3.2.7 Estudo cinético	26
3.3 Resultados e Discussão	26
3.3.1 Cascas naturais e catalisadores sem tratamento	26
3.3.2 Técnica de irradiação de ultrassons.....	30
3.3.3 Ciclos de hidratação-desidratação-calcinação.....	32
3.3.4 Estudo cinético	34

3.4 Conclusões	37
4. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA: Alteração no método de preparação das membranas; Aplicação do CaO otimizado e Estudo Cinético.....	39
4.1 Introdução e Objetivo.....	39
4.1.1 Membranas catalíticas de PVA para produção de biodiesel.....	39
4.1.2 Produção de membranas compósitas de PVA/CaO	40
4.1.3 Objetivo.....	41
4.2 Experimentos	41
4.2.1 Materiais	41
4.2.2 Catalisadores.....	42
4.2.3 Preparação das membranas (Novo método)	42
4.2.4 Caracterização das membranas	45
4.2.5 Caracterização do óleo de soja.....	46
4.2.6 Sistema e ensaios em reator de membrana	47
4.3 Resultados e Discussão	49
4.3.1 Caracterização das membranas	49
4.3.2 Índice de acidez do óleo de soja	55
4.3.3 Modelo cinético.....	55
4.3.4 Ensaios em reator de membrana	64
4.4 Conclusões	73
5. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA: Estudo do Aumento da Reticulação e da Carga de Catalisador	75
5.1 Introdução e Objetivo.....	75
5.1.1 Efeito da reticulação química e da carga de catalisador em membranas de PVA	75
5.1.2 Objetivo.....	76
5.2 Experimentos	76
5.2.1 Materiais	76
5.2.2 Preparação das membranas	77
5.2.3 Caracterização das membranas	77
5.2.4 Ensaios em reator de membrana	77
5.2.5 Estudo de novos reticulantes	78
5.3 Resultados e Discussão	79
5.3.1 Caracterização das membranas	79
5.3.2 Ensaios em reator de membrana	83
5.3.3 Avaliação de novos reticulantes.....	88
5.4 Conclusões	89
6. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA: Estudo com Biopolímero	91
6.1 Introdução e Objetivo.....	91
6.1.1 Biopolímeros na produção de membranas	91
6.1.2 Objetivo.....	92
6.2 Experimentos	92
6.2.1 Materiais	92
6.2.2 Preparação das membranas	92

6.2.3	Caracterização das membranas	94
6.2.4	Testes catalíticos	94
6.3	Resultados e Discussão	95
6.3.1	Caracterização das membranas	95
6.3.2	Testes em reator batelada, estudo cinético e de lixiviação do CaO	99
6.3.3	Teste em reator de membrana	101
6.4	Conclusões	104
7.	REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA: Estudo da Seletividade e Teste de Estabilidade	107
7.1	Introdução e Objetivo	107
7.1.1	Seletividade e estabilidade de membranas poliméricas catalíticas	107
7.1.2	Objetivo	107
7.2	Experimentos	108
7.2.1	Materiais	108
7.2.2	Preparação das membranas	108
7.2.3	Caracterização das membranas	108
7.2.4	Ensaio em reator de membrana	109
7.2.5	Dimensionamento da coluna de troca iônica	110
7.2.6	Testes de estabilidade	110
7.3	Resultados e Discussão	111
7.3.1	Caracterização das membranas	111
7.3.2	Ensaio em reator de membrana	115
7.3.3	Teste de estabilidade	119
7.4	Conclusões	121
8.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
8.1	Principais conclusões	123
8.2	Sugestões para trabalhos futuros	124
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
	ANEXOS	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Produção de biocombustíveis líquidos, UE-28, 1990-2015. Adaptado de [20].	6
Figura 2.2. Reação de transesterificação [14].	7
Figura 2.3. Fluxograma simplificado do processo convencional de produção de biodiesel.	8
Figura 2.4. Mecanismo da transesterificação catalisada por CaO proposto por Kouzu et al. [51].	11
Figura 2.5. Diagrama esquemático de sistema com reator de membrana separativa para produção de biodiesel. Adaptado de [8].	16
Figura 2.6. Diagrama esquemático de sistema com reator de membrana de leito fixo para a produção de biodiesel. Adaptado de [9].	17
Figura 3.1. Esquema com reator de vidro com camisa e foto do sistema utilizado.	25
Figura 3.2. Difrátogramas de raios X de (a) cascas naturais e (b) cascas calcinadas a 900 °C por 4 h.	27
Figura 3.3. Termogramas TG/DSC das cascas naturais.	27
Figura 3.4. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das cascas calcinadas. ESC - casca de ovo; OSC - casca de ostra; CSC - casca de amêijoia.	29
Figura 3.5. Perfis de TPD-CO ₂ e curvas de desconvolução das cascas calcinadas. ESC - casca de ovo; OSC - casca de ostra; CSC - casca de amêijoia. As Energias de ativação de dessorção do CO ₂ , correspondentes a cada curva de desconvolução, estão identificadas pelas letras A, B, C e D.	30
Figura 3.6. (a) Efeito do tempo de irradiação de ultrassons sobre a velocidade máxima de transesterificação e sobre o diâmetro médio das partículas de catalisadores derivados de casca de ovo. (b) Distribuição do tamanho de partículas. EULTx - cascas de ovos tratadas (x horas) antes da calcinação.	31
Figura 3.7. Termograma TGA/DSC de catalisador derivado de casca de ostra submetido a 1 ciclo de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD1).	33
Figura 3.8. Efeito dos ciclos de hidratação-desidratação-calcinação sobre a velocidade máxima de transesterificação e sobre a área superficial BET dos catalisadores. (a) Catalisadores derivados de casca de ostra. (b) Catalisadores derivadas de cascas de amêijoia.	34
Figura 3.9. Representação esquemática da aproximação de uma molécula de triglicérido à superfície de um cristalite de CaO coberto por aniões metóxido.	34
Figura 3.10. Metanólise do óleo de soja catalisada pelas três séries de catalisadores de CaO. Catalisadores derivados de casca de ovo: ESC e EULTx; Catalisadores derivados de casca de ostra: OSC e OHYDn; Catalisadores derivados de casca de amêijoia: CSC e CHYDn.	36
Figura 4.1. Perfil de conversão experimental e calculada pelo modelo cinético-difusional da reação de metanólise em reator PCMR com membrana de PVA (20% de carga de catalisador, reticulação de 14%) [14].	40

Figura 4.2. Duas redes de PVA reticuladas com uma molécula de HDI [14].	44
Figura 4.3. Sistema com reator de membrana polimérica do tipo contator. Adaptado de [14].	47
Figura 4.4. Foto da membrana PVA20OHD2HDI14 inchada em metanol.	50
Figura 4.5. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA20ESCHDI14.	50
Figura 4.6. Imagem SEM (x70, 15 kV) do	50
Figura 4.7. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA20ESCHDI14.	50
Figura 4.8. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA20OHD2HDI14.	50
Figura 4.9. Ângulo de contato formado entre um líquido e uma superfície.	51
Figura 4.10. Espectros FTIR-ATR das membranas PVA20ESCHDI14 (–) e PVA20OHD2HDI14 (–).	53
Figura 4.11. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana PVA20ESCHDI14 e soma das curvas de desconvolução (–).	54
Figura 4.12. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana PVA20OHD2HDI14 e soma das curvas de desconvolução (–).	54
Figura 4.13. Representação do fluxo planar através da membrana.	56
Figura 4.14. Representação dos fluxos na câmara do óleo.	59
Figura 4.15. Representação do fluxo na câmara do metanol.	60
Figura 4.16. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana. (a) Membranas preparadas por métodos diferentes. (b) Membranas preparadas com catalisadores diferentes.	64
Figura 4.17. Conversão experimental da membrana PVAESC20HDI14 obtida por Valentim [14] e perfil calculado pelo modelo cinético proposto na presente tese.	68
Figura 4.18. Dados experimentais de Valentim [14] e perfil calculado pelo modelo cinético proposto na presente tese para a permeação de FAME na membrana PVAESC20HDI14.	69
Figura 4.19. Dados experimentais de Valentim [14] e perfil calculado pelo modelo cinético proposto na presente tese para a permeação de glicerol na membrana PVAESC20HDI14.	69
Figura 4.20. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA20ESCHDI14.	69
Figura 4.21. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana PVA20ESCHDI14.	70
Figura 4.22. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA20ESCHDI14.	70
Figura 4.23. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de óleo não reagido na membrana PVA20ESCHDI14.	70
Figura 4.24. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA20OHD2HDI14.	71
Figura 4.25. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana PVA20OHD2HDI14.	71

Figura 4.26. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA20OHYD2HDI14.	71
Figura 4.27. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de óleo não reagido na membrana PVA20OHYD2HDI14.	72
Figura 4.28. Resultados experimentais das reações com membrana PVA20OHYD2HDI14 com interrupção da circulação no reator em 28 h (Teste de lixiviação) e sem interrupção.	73
Figura 5.1. Moléculas dos agentes reticulantes testados com PVA.	78
Figura 5.2. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA20OHYD2HDI20.	80
Figura 5.3. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA40OHYD2HDI14.	80
Figura 5.4. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA20OHYD2HDI20.	80
Figura 5.5. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA40OHYD2HDI14.	80
Figura 5.6. Espectros FTIR das membranas PVA20OHYD2HDI20 (–) e PVA20OHYD2HDI14 (–). .	81
Figura 5.7. Espectros FTIR-ATR das membranas PVA40OHYD2HDI14 (–) e PVA20OHYD2HDI14 (–).	82
Figura 5.8. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana. Membrana PVA20OHYD2HDI14 (♦) comparada à (a) Membrana com grau de reticulação de 20% (◆) e à (b) Membrana com carga de OHYD2 de 40% (◇).	83
Figura 5.9. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA20OHYD2HDI20.	86
Figura 5.10. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de FAME na membrana PVA20OHYD2HDI20.	86
Figura 5.11. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de óleo não reagido na membrana PVA20OHYD2HDI20.	86
Figura 5.12. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA40OHYD2HDI14.	87
Figura 5.13. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de FAME na membrana PVA40OHYD2HDI14.	87
Figura 5.14. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de óleo não reagido na membrana PVA40OHYD2HDI14.	87
Figura 5.15. Estudo da lixiviação de catalisador para o balão de óleo das reações em reator de membrana.	88
Figura 5.16. Espectros FTIR das membranas de PVA reticuladas (14%) com 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDGE1 e BDDGE2), com ácido adípico (AcAdp1 e AcAdp2) e com HDI (PVA20OHYD2HDI14).	89
Figura 6.1. Fórmula estrutural da carragenana do tipo kappa.	91
Figura 6.2. Montagem com fotos das membranas com blendas de PVA/KCA.	96
Figura 6.3. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana 95PVA05KCA20OHYD2HDI14.	96

Figura 6.4. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana 90PVA10KCA20OHYD2HDI14.	96
Figura 6.5. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.	96
Figura 6.6. Imagem SEM (x3.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana 95PVA05KCA20OHYD2HDI14.	96
Figura 6.7. Imagem SEM (x3.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana 90PVA10KCA20OHYD2HDI14.	96
Figura 6.8. Imagem SEM (x3.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.	96
Figura 6.9. Resíduo da etapa de inversão de fases da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14...	97
Figura 6.10. Espectros FTIR da membrana de referência (PVA20OHYD2HDI14) e das membranas com blendas de PVA/KCA (20% de carga de OHYD2, 14% de reticulação com HDI). Destaque para as posições de picos típicos da estrutura do KCA.	98
Figura 6.11. Dados experimentais e curvas cinéticas das reações em batelada com membranas catalíticas de PVA/KCA.	99
Figura 6.12. Dados experimentais da reação de metanólise na presença da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14 (■) e após sua remoção do meio (□). Curva cinética calculada considerando todos os pontos apresentados.	100
Figura 6.13. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana com membranas de diferentes composições poliméricas.	101
Figura 6.14. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.	103
Figura 6.15. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.	103
Figura 6.16. Estudo da lixiviação de catalisador para o balão de óleo das reações em reator de membrana.	104
Figura 7.1. Foto do sistema com reator de membrana e coluna de troca catiônica (em destaque).	109
Figura 7.2. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS1.	112
Figura 7.3. Imagem SEM (x80, 15 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS1.	112
Figura 7.4. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	112
Figura 7.5. Imagem SEM (x80, 20 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	112
Figura 7.6. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.	112
Figura 7.7. Imagem SEM (x80, 20 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.	112

Figura 7.8. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície separativa da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.	113
Figura 7.9. Imagem SEM (x80, 20 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.	113
Figura 7.10. Espectros FTIR-ATR da série de membranas 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS _n , com n camadas de PVA na camada separativa.	114
Figura 7.11. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana com as membranas da série 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS _n , com n camadas de PVA na camada separativa.	115
Figura 7.12. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da reação com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	117
Figura 7.13. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	117
Figura 7.14. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da reação com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.	118
Figura 7.15. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.	118
Figura 7.16. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da reação com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.	118
Figura 7.17. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.	119
Figura 7.18. Resultados experimentais das Reações 1 e 2 do teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	119
Figura 7.19. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da Reação 1 do teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	121
Figura 7.20. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de FAME na Reação 1 do teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.	121
Figura A.1. Difrátogramas de raios-X de catalisadores derivados de casca de ostra. OSC – amostra calcinada. OHYD _n - amostras submetidas a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação, em que temperatura de calcinação nos ciclos foi de 600 °C.	135
Figura B.1. Termogramas TG/DSC das cascas de amêijoia calcinadas (CSC) e submetidas a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (CHYD _n).	136
Figura B.2. Termogramas TG/DSC das cascas de ostra calcinadas (OSC) e submetidas a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD _n).	137
Figura D.1. Espectro FTIR (–) da membrana PVA20OHYD2HDI14 e soma das curvas de desconvolução (–).	139
Figura D.2. Espectro FTIR (–) da membrana PVA20OHYD2HDI20 e soma das curvas de desconvolução (–).	139
Figura D.3. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana PVA40OHYD2HDI14 e soma das curvas de desconvolução (–).	139

Figura D.4. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS1 e soma das curvas de desconvolução (–).....	140
Figura D.5. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2 e soma das curvas de desconvolução (–).....	140
Figura D.6. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3 e soma das curvas de desconvolução (–).....	140
Figura D.7. Espectro FTIR-ATR (–) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4 e soma das curvas de desconvolução (–).....	141
Figura E.1. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA20OHYD2HDI20.....	142
Figura E.2. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA40OHYD2HDI14.....	142
Figura E.3. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.....	143
Figura E.4. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.....	143
Figura E.5. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.....	143
Figura E.6. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.....	144
Figura E.7. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2 durante Reação 1 do teste de estabilidade.....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Resultados de reações de transesterificação catalisada por CaO derivado de diferentes resíduos industriais.....	13
Tabela 3.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 3.	22
Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas e atividade catalítica de catalisadores derivados de casca de resíduos calcinados a 900 °C por 4 h. Força básica expressa como a energia de ativação da dessorção de CO ₂	28
Tabela 3.3. Dados de caracterização das amostras de catalisador submetidas a tratamentos com ultrassons, comparados com os da amostra sem tratamento.	31
Tabela 3.4. Dados de caracterização das amostras de catalisador submetidas ao tratamento com hidratação, comparadas com as amostras sem tratamento correspondentes.	32
Tabela 3.5. Metanólise do óleo de soja. Atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}), e parâmetros do modelo.	37
Tabela 4.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 4.	42
Tabela 4.2. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 4.	44
Tabela 4.3. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.	49
Tabela 4.4. Resultados dos ensaios de swelling e da medição do ângulo de contato das membranas.	52
Tabela 4.5. Razões das áreas entre os picos 1690 cm ⁻¹ e 1650 cm ⁻¹ e o pico 856 cm ⁻¹ . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR-ATR.....	54
Tabela 4.6. Resultados da quantificação da perda de catalisador no novo método de preparação de membranas.....	55
Tabela 4.7 Dados de permeação através da membrana nas reações de metanólise em reator de membrana.	65
Tabela 4.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, número de Peclet inicial para triglicéridos (PeT0), período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).	66
Tabela 5.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 5.	76
Tabela 5.2. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 5.	77
Tabela 5.3. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.	79
Tabela 5.4. Resultados dos ensaios de swelling e da medição do ângulo de contato das membranas.	80
Tabela 5.5. Razões das áreas entre os picos 1690 cm ⁻¹ e 1650 cm ⁻¹ e o pico 856 cm ⁻¹ . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR (ANEXO E).....	82

Tabela 5.6. Razões das áreas entre os picos 1690 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e o pico 856 cm^{-1} . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR-ATR (ANEXO E).	82
Tabela 5.7. Dados de permeação através da membrana nas reações de metanólise em reator de membrana.	84
Tabela 5.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, número de Peclet inicial para os triglicéridos ($PeT0$), período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).	84
Tabela 6.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 6.	92
Tabela 6.2. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 6.	94
Tabela 6.3. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.	95
Tabela 6.4. Resultados dos ensaios de swelling e da medição do ângulo de contato das membranas.	98
Tabela 6.5. Lixiviação de catalisador na etapa de inversão de fases e na reação em batelada.	99
Tabela 6.6. Resultados dos ensaios de swelling das membranas 80PVA20KCA.	101
Tabela 6.7. Dados de permeação através da membrana nas reações de metanólise em reator de membrana.	102
Tabela 6.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, número de Peclet inicial para os triglicéridos ($PeT0$), período em que a velocidade de reação é praticamente nula (Indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).	102
Tabela 7.1. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 7.	108
Tabela 7.2. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.	111
Tabela 7.3. Espessuras das membranas e das camadas catalíticas e separativas.	113
Tabela 7.4. Resultados dos ensaios de swelling e da medição do ângulo de contato da série de membranas CSn.	113
Tabela 7.5. Razões das áreas entre os picos 1690 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e o pico 856 cm^{-1} . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR-ATR (ANEXO E).	114
Tabela 7.6. Dados de permeação através da membrana nas reações de metanólise em reator de membrana.	116
Tabela 7.7. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).	116
Tabela 7.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).	120

1. PROPÓSITO DA PESQUISA

1.1 Motivação

O petróleo vem sendo explorado há cerca de 150 anos. Em uma primeira fase, contribuiu com o processo de globalização e permitiu um desenvolvimento económico bastante acentuado em todo o globo. Nas últimas décadas, no entanto, constituiu-se como um elemento potencializador de instabilidade político-económica. Para além disso, os efeitos nocivos ao meio ambiente devido ao uso indiscriminado dos combustíveis fósseis vêm provocando uma maior conscientização para o uso de combustíveis de origem biológica não fóssil, os biocombustíveis. O biodiesel, obtido de fonte renovável, é considerado a melhor alternativa ao diesel podendo substituí-lo total ou parcialmente em motores diesel padrão.

O grande entrave na competitividade económica do biodiesel é o seu elevado custo de produção. Atualmente, o biocombustível é produzido em escala industrial por transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores homogêneos básicos [1, 2]. O custo da matéria-prima e as dispendiosas operações de purificação necessárias à separação do catalisador e do glicerol produzido como subproduto são as principais razões para o elevado preço do biodiesel.

A substituição pela rota heterogênea é uma opção para minimizar custos associados à etapa de separação do catalisador, uma vez que catalisadores heterogêneos podem ser facilmente recuperados e reutilizados no processo. Outrossim, na etapa de purificação do produto, proporcionaria redução do consumo da água de lavagem e da necessidade de tratá-la [3].

Resultados de ensaios de síntese do biodiesel têm indicado o bom desempenho catalítico do CaO, um óxido de metal alcalino-terroso produzido geralmente por decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) [4]. Conchas de ostra, mexilhão, caracol, amêijoia e ovo de galinha são exemplos de fontes ricas (>90%) em CaCO_3 , além de serem resíduos da indústria alimentícia de baixo valor agregado. A principal desvantagem do CaO, atribuída a menor basicidade e menor área de contato do material, é o longo tempo de reação requerido para alcançar conversões satisfatórias e equiparáveis aos catalisadores homogêneos básicos [5, 6].

Os custos associados à separação do glicerol e outros desafios da produção convencional de biodiesel, como o equilíbrio termodinâmico e a transferência de massa limitada, podem ser minimizados através de tecnologias de intensificação de processo. O uso de reatores de membrana cataliticamente ativa pode oferecer vantagens específicas ao combinar reação química e separação dos produtos em uma única unidade de operação, além de eliminar a etapa de recuperação do catalisador. Outrossim, a constante remoção dos produtos do meio reacional possibilita superar a limitação causada pelo equilíbrio químico da reação [7].

A tecnologia de membranas para produção de biodiesel ainda não foi totalmente explorada, tanto com relação ao design do reator quanto às características da membrana. No entanto, alguns avanços

relevantes para a viabilização do sistema já foram feitos. A maioria dos estudos publicados na área utilizam reatores com membranas cerâmicas ou de carbono operando como barreiras seletivas para a separação do biodiesel e dos subprodutos da reação [8, 9]. Membranas poliméricas, além de apresentarem menor custo, podem funcionar como barreira seletiva e suporte catalítico, ou apresentar atividade catalítica através da modificação de polímeros [10, 11]. Entretanto, há ainda poucos resultados da aplicação destas em reator de membrana.

Assim, em um esforço para produzir biodiesel através de um processo mais eficiente, mais barato e ambientalmente mais amigável, este trabalho tem como proposta o uso de reator de membrana polimérica catalítica com CaO de resíduos na reação de transesterificação do óleo de soja.

1.2 Objetivo e Justificação

O presente trabalho tem o objetivo de contribuir para a viabilidade técnica do uso de reator de membrana polimérica compósita com CaO derivado de resíduos aplicado como catalisador. Para tal, dois objetivos específicos foram traçados:

- Otimizar a atividade catalítica do CaO procedente de cascas residuais da indústria alimentícia, nomeadamente cascas de ovo, ostra e amêijoia;
- Melhorar o balanço entre atividade e seletividade da membrana polimérica, bem como avaliar sua estabilidade.

O plano de trabalho foi dividido em duas etapas de acordo com os objetivos específicos traçados.

Na primeira etapa, cascas residuais da indústria alimentícia foram utilizadas como fontes de CaCO_3/CaO . As cascas de ovo, ostra e amêijoia foram selecionadas pela disponibilidade e bons resultados já indicados na literatura. A porosidade do CaO é considerada nula, e é sabido que quanto maior a área de contato do catalisador, maior a sua atividade. Assim, a proposta é testar duas técnicas diferentes para aumentar a área superficial do CaO. Por critérios de eficiência, simplicidade e custo, foram aplicados às cascas de ovo, ostra e amêijoia a técnica de irradiação de ultrassons e os princípios da técnica de hidratação, ambas modificadas com relação às já exploradas na literatura [12, 13].

O segundo objetivo específico, o qual orientou a segunda etapa de trabalho, está diretamente ligado à produção e utilização das membranas poliméricas catalíticas. O sucesso do emprego de reatores de membrana na produção de biodiesel passa pela capacidade da membrana em promover uma reação tão rápida quanto possível e em separar biodiesel e glicerol. Respondem por estes resultados, propriedades da membrana como atividade catalítica e seletividade.

Foi inicialmente utilizada como referência, a membrana que obteve os melhores resultados em estudos prévios do grupo no qual o projeto da tese está inserido. Trata-se da membrana de PVA reticulada com HDI e com CaO (sem tratamento) disperso na matriz polimérica. Dificuldades identificadas no processo de produção da membrana, tais como perda de catalisador e baixa reprodutibilidade, precisaram ser ultrapassadas com modificações no método. A partir daí, com a intenção de aumentar a atividade catalítica, manter resultados positivos referentes à seletividade do glicerol formado e diminuir a permeabilidade do biodiesel, foram testados:

- Lixiviação do catalisador durante a reação em reator de membrana. Acredita-se que as pontes de hidrogénio formadas entre o catalisador e os grupos de OH do PVA consolidam o aprisionamento das partículas de catalisador na matriz polimérica. No entanto, fez-se necessário avaliar se há lixiviação do CaO, visto que as partículas estão presentes em escala nanométrica e o anião metóxido, por apresentar certo grau de dissolução, pode ser “carregado” pelo metanol através da membrana;
- Carga de catalisador maior. Uma vez que o novo método de preparação da membrana alterou a dispersão de catalisador ao longo de sua espessura, uma carga maior de CaO, com relação às já testadas por Valentim [14] em trabalhos prévios, pôde ser avaliada;
- Grau de reticulação maior e outros agentes reticulantes. Com aumento da reticulação e, portanto, maior espaçamento na rede polimérica, era esperado que a sorção e o transporte de moléculas maiores, como triglicéridos, fossem facilitados. Além disso, esperava-se observar uma melhor retenção de catalisador. Uso de diferentes reticulantes também altera a estrutura polimérica uma vez que o tamanho da molécula interfere no espaçamento da rede. Assim, a variação do grau de reticulação ou do reticulante provoca alterações nas propriedades de transporte da membrana, tendo efeitos sobre a atividade e a seletividade da mesma;
- Polímeros naturais. Alterações no material de composição da membrana possibilitam alterar suas propriedades no que se refere a porosidade e balanço hidrofílico-hidrofóbico. A aplicação de certos polímeros naturais garante formação de estruturas porosas e, no caso em estudo, a presença de poros nas membranas facilita o acesso das moléculas de triglicéridos às partículas do catalisador, possibilitando o aumento da atividade catalítica. Entretanto, por outro lado, podem comprometer a seletividade da membrana;
- Aumento progressivo da camada separativa. Esperava-se observar uma diminuição da permeação (indesejada) do biodiesel para o lado do metanol, mantendo a seletividade do glicerol formado. Por outro lado, o aumento da espessura da membrana pode alterar a permeabilidade/sorção de metanol, comprometendo a atividade catalítica da membrana;
- Estabilidade da membrana. Todas as alterações feitas podem comprometer a estabilidade física e catalítica da membrana.

1.3 Conteúdo

Para além do Capítulo 1, encontram-se nesta Tese:

Capítulo 2 – Introdução

Neste capítulo é apresentada uma visão geral dos principais tópicos e conceitos abordados ao longo do trabalho baseada em levantamento bibliográfico. Está subdividido pelos temas: Biodiesel, Catálise Heterogénea e Reator de membrana.

Capítulo 3 – Otimização da atividade catalítica do CaO derivado de cascas residuais

Este capítulo, bem como os que se seguem, estão estruturados com: *Introdução e Objetivo*, onde consta uma breve revisão sobre o assunto principal e o objetivo do trabalho em questão; *Materiais e Métodos*, *Resultados e Discussões* e por fim, *Conclusões*.

O Capítulo 3 traz o estudo de duas técnicas distintas que objetivam aumentar a atividade catalítica do CaO. É apresentada a caracterização dos catalisadores CaO sintetizados a partir de cascas de ovo, ostra e amêijoia e sua performance na produção de biodiesel em sistema de batelada. Por fim, um modelo cinético para a reação é proposto e validado.

Capítulo 4 – Reator de membrana polimérica catalítica: Alteração no método de preparação das membranas; Aplicação do CaO otimizado e Estudo cinético

O Capítulo 4 inicia a apresentação do trabalho desenvolvido com membranas poliméricas. Traz descritas todas as técnicas de preparação e caracterização das membranas de PVA e resultados de reações em reator de membrana com aplicação de CaO sem tratamento e do CaO otimizado no estudo do Capítulo 3. Ademais, apresenta o teste de lixiviação do catalisador e o modelo cinético para a metanólise em reator de membrana.

Capítulo 5 – Reator de membrana polimérica catalítica: Estudo do aumento da reticulação e da carga de catalisador

Na sequência do estudo com reator de membrana, o Capítulo 5 contém resultados do teste catalítico com membrana de PVA/CaO preparada com grau de reticulação maior e do teste com carga de CaO maior, ambos tendo como referência os resultados do Capítulo 4. Neste capítulo, encontra-se ainda testes com dois outros potenciais agentes reticulantes para o sistema estudado.

Capítulo 6 – Reator de membrana polimérica catalítica: Estudo com biopolímero

Ainda buscando o melhor balanço entre atividade e seletividade, o Capítulo 6 apresenta os resultados de um biopolímero, k-carragenana, sendo aplicado em blendas com PVA na preparação de membranas catalíticas.

Capítulo 7 – Reator de membrana polimérica catalítica: Estudo da seletividade e Teste de estabilidade

No último capítulo da parte experimental, consta os resultados do estudo da seletividade da membrana através do aumento progressivo da camada separativa e do teste de estabilidade realizado com duas reações sucessivas em reator de membrana. A configuração utilizada para preparação das membranas neste capítulo foi a que alcançou o melhor resultado dos capítulos anteriores.

Capítulo 8 – Considerações finais

Este capítulo final apresenta uma visão geral das principais conclusões do trabalho desenvolvido na tese e sugestões para pesquisas futuras que se enquadram no tema.

2. INTRODUÇÃO

2.1 Biodiesel

2.1.1 Contextualização

A sociedade moderna é totalmente dependente do petróleo, o que o torna de suma importância à economia mundial. Formado ao longo de milhões de anos pela decomposição de materiais orgânicos, o petróleo é um recurso natural não-renovável e o esgotamento do seu abastecimento é inevitável. Soma-se ainda a esse contexto o facto de suas reservas estarem concentradas apenas em certas regiões do mundo, tornando alguns países/regiões dependentes de outros em termos energéticos e vulneráveis em termos econômicos [15].

A indústria do petróleo é a maior fonte industrial de emissões de compostos orgânicos voláteis, os quais são nocivos à saúde pública, e uma fonte significativa de emissões de metano, um dos gases de efeito estufa. Segundo dados do IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), o metano tem um potencial de aquecimento global 25 vezes maior do que o CO₂ [16].

No caso da União Europeia (UE), apesar da diminuição da produção e do consumo nos últimos anos, o petróleo continua respondendo pela maior fatia da matriz energética [17]. Segundo relatório do Serviço de Estatística da União Europeia (EUROSTAT) publicado em 2017 [15], em 1990 o consumo de combustíveis derivados do petróleo representava 83% do consumo de energia; em 2015, essa fatia já havia sido reduzida para 73%. No entanto, a dependência da UE das importações de combustíveis fósseis aumentou no mesmo período. A quantidade importada com relação a consumida passou de 53% para 73%. Em outras palavras, foram importadas, em 2015, três toneladas de combustíveis fósseis por tonelada produzida. Devido à dependência energética, à pressão internacional pelo uso de energias sustentáveis, entre outros fatores, a UE aprovou em 2008 o Pacote Clima-Energia 2020. A medida tem como principais objetivos até 2020 aumentar em 20% a eficiência energética, reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 20% em relação aos níveis de 1990 e aumentar o uso de fontes renováveis para 20% do consumo total.

As fontes de energias renováveis tornaram-se um importante foco de investimento e pesquisa devido a diversas vantagens quando comparadas às fontes de origem fóssil. A exploração de recursos renováveis reduz riscos ambientais e a poluição, principalmente atmosférica. A distribuição mais uniforme desses recursos na superfície terrestre e as tecnologias de exploração menos onerosas tornam possível a conquista da autossuficiência energética de países e regiões que hoje são dependentes energeticamente. Para além disso, uma matriz mais diversificada garante confiabilidade e segurança energética.

Como consequência da adoção do Pacote Clima-Energia 2020, a produção de biocombustíveis líquidos na Europa vem crescendo significativamente, sendo o biodiesel o biocombustível líquido mais amplamente produzido, seguido da biogasolina (Figura 2.1). A UE é historicamente a maior região

produtora de biodiesel do mundo, respondendo por mais de um terço da produção mundial [18]. Em 2016, a Alemanha foi o maior produtor europeu (3 mil milhões de litros), seguido da França (1,5 mil milhões de litros). No mesmo ano, os EUA (18% da produção global) e o Brasil (12%) lideraram o ranking dos países na produção global de biodiesel, a qual alcançou a marca de 30,8 mil milhões de litros [19].

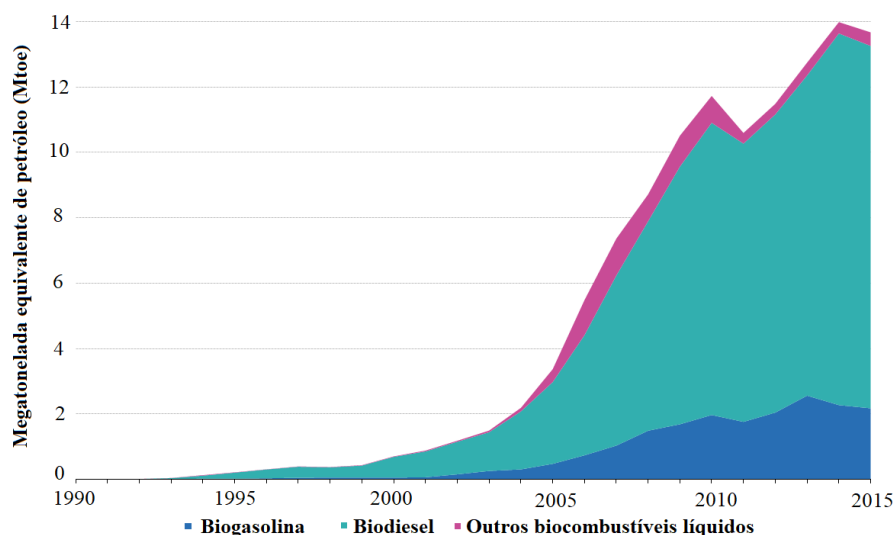


Figura 2.1. Produção de biocombustíveis líquidos, UE-28, 1990-2015. Adaptado de [20].

Biodiesel é um combustível renovável e biodegradável produzido essencialmente a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Os óleos vegetais destacam-se pela sua larga disponibilidade e relativa facilidade em convertê-los a biodiesel. A seleção da oleaginosa é baseada principalmente no clima e nas condições do solo. No que diz respeito a Europa, a colza e o girassol são as principais oleaginosas utilizadas como matéria-prima. Já com relação ao continente americano, tem-se a soja como matéria-prima mais relevante do biodiesel [7].

O biodiesel, independentemente da matéria-prima, pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores diesel padrão. Misturas de biodiesel-diesel vêm sendo utilizadas nos transportes devido a características negativas do biocombustível, como maior viscosidade cinemática e maior densidade, além do poder calorífico ($\sim 37,27$ MJ/L) ser cerca de 9% mais baixo que do combustível de origem fóssil [21].

A maior concentração em massa de oxigénio no biodiesel com relação ao diesel contribui para uma combustão mais completa, emitindo assim, menos metano, monóxido de carbono e partículas finas. Ademais, sua combustão não produz compostos aromáticos cancerígenos ou sulfóxidos. A maioria das pesquisas cita uma redução entre 60% e 90% nas emissões de gases de efeito estufa no uso do biodiesel em substituição ao diesel [22]. Algumas análises de ciclo de vida sugerem que o biocombustível tem um balanço de CO_2 neutro, pois sua combustão apenas retornaria para a atmosfera o CO_2 absorvido do ar pelas culturas de matéria-prima através da fotossíntese, ao contrário dos combustíveis fósseis que liberam CO_2 armazenado por milhões de anos sob a superfície terrestre. Quando levado em conta o processo de produção, cultivo e transporte da matéria-prima do biodiesel, o balanço de CO_2 deixa de ser neutro, mas a contribuição no aumento líquido do nível do gás na atmosfera permanece significativamente inferior quando comparada com a de combustíveis fósseis.

Com o ponto de inflamação mais elevado que o do diesel convencional, o biodiesel tem ainda a vantagem de ser mais seguro no transporte e manuseio [2, 23, 24].

2.1.2 Processo de produção

Os óleos vegetais poderiam ser utilizados *in natura* como combustível ou em misturas com o diesel convencional. No entanto, sua elevada viscosidade resultaria em problemas operacionais ao motor e consequente perda de eficiência.

Há essencialmente três métodos conhecidos para reduzir a viscosidade de óleos vegetais e de gorduras animais, que igualmente possuem potencial combustível: pirólise, micro emulsão e reação de transesterificação. Todos os processos dão origem a biocombustíveis. O biodiesel é resultante da reação de transesterificação [25], na qual uma molécula de triglicérido (triéster) reage com três moléculas de álcool dando origem a três ésteres alquílicos e uma molécula de glicerol, subproduto da reação (Figura 2.2).

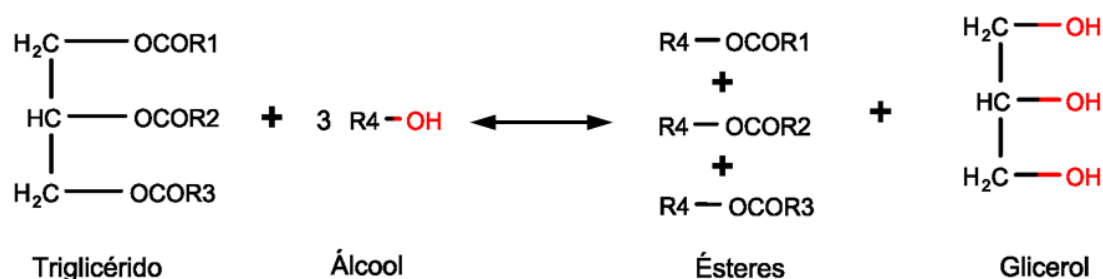


Figura 2.2. Reação de transesterificação [14].

Biodiesel é então definido quimicamente como ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa obtidos de fonte renovável. Na bibliografia científica, estes ésteres designam-se habitualmente por FAME's (*Fatty Acid Methyl Esters*) [24, 25].

Na Figura 2.3, é mostrado o processo convencional de produção de biodiesel utilizando óleo vegetal ou gordura animal como matéria-prima. O pré-tratamento da matéria-prima consiste basicamente em adequá-la com relação aos parâmetros de humidade e acidez [26].

A reação de transesterificação acontece na presença de um catalisador, que pode ser um material homogéneo, heterogéneo ou enzimático. O catalisador não altera o equilíbrio químico determinado pela termodinâmica, mas acelera a taxa de aproximação ao equilíbrio. Comercialmente o biodiesel é produzido utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) sendo, portanto, uma reação de catálise básica homogénea [27, 28]. A concentração em massa do catalisador homogéneo utilizado relativamente a massa de óleo está geralmente na faixa de 0,5 a 1%.

O sistema em batelada empregando reator de tanque agitado com um ou dois tanques em série é o mais utilizado na síntese de biodiesel. O tempo de reação é em torno de uma hora [26].

O álcool é utilizado em excesso para deslocar o equilíbrio da reação na direção dos produtos, posto que a reação de transesterificação é reversível. A nível industrial, a razão molar empregada de álcool em relação ao óleo é tipicamente de 6:1 [26]. O metanol é o álcool comumente utilizado devido essencialmente ao seu baixo custo e, sendo assim, a reação de transesterificação acontece via metanólise [29]. O excesso de metanol é recuperado através de colunas de destilação e reutilizado no processo.

Completada a reação, existem duas fases imiscíveis: ésteres (biodiesel) e glicerol ($\pm 10\%$ em massa). Na etapa de separação, devido a grande diferença de densidade das fases, a mistura reacional é bombeada para tanques de decantação onde permanece de 7 a 8 horas. Em alguns casos, recorre-se à centrifugação [2, 26].

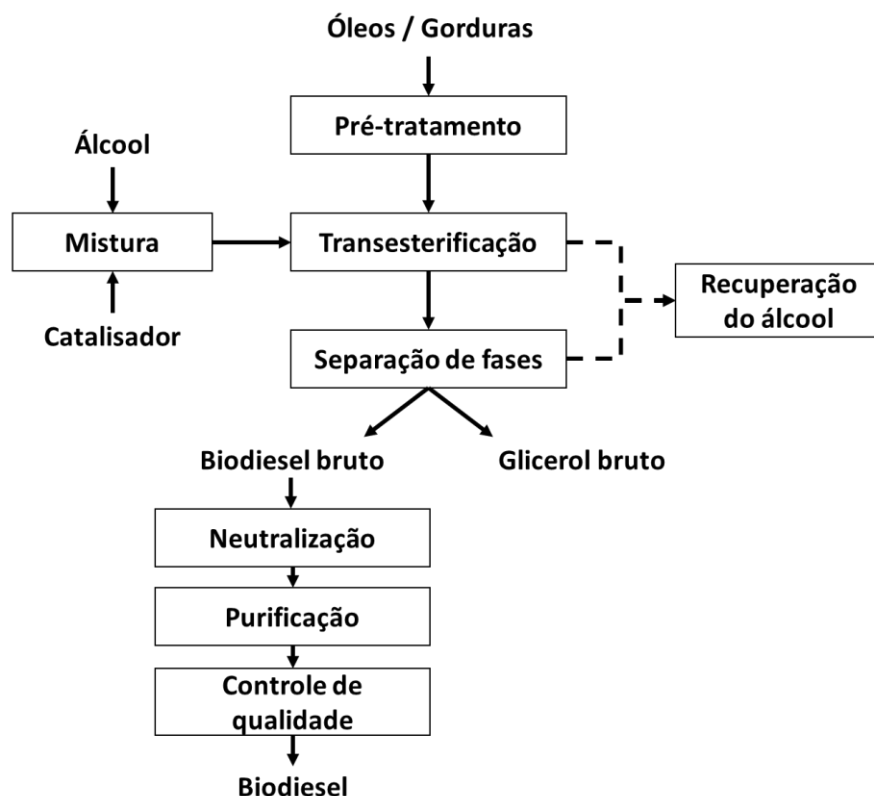


Figura 2.3. Fluxograma simplificado do processo convencional de produção de biodiesel.

Mesmo após pré-tratamento para redução de humidade e acidez, a matéria-prima permanece com traços de água e ácidos gordos livres. Na transesterificação com catalisador alcalino, o catalisador reage com os ácidos livres que, na presença de água, formam sabão, o qual precisa ser removido do produto final. Para além disso, esta reação é indesejável porque reduz o rendimento do biodiesel e dificulta a separação das fases [29].

Assim, para remoção de sabões, catalisador, glicerina residual, óleo não convertido e outros contaminantes é necessário que o biodiesel passe por etapas de neutralização, purificação e secagem. A purificação, ou lavagem do biodiesel, é geralmente por via húmida. Ou seja, o produto é lavado diversas vezes com água destilada para remoção dos componentes indesejáveis. Este processo exige consequentemente, a secagem final do produto [2, 30]. De acordo com Van Gerpen [31], a neutralização antes da etapa de lavagem reduz o consumo de água e minimiza o potencial de formação de emulsões durante a lavagem.

2.1.3 Desafios do processo tradicional de produção

O processo convencional para obtenção de biodiesel apresenta alguns desafios, sendo o custo de produção o obstáculo de maior significação. Vários estudos revelam que a matéria-prima responde por 70-90% do custo final do biodiesel, lembrando que a matéria-prima difere de país para país e seu preço

sofre variações sazonais [32, 33].

Os óleos alimentares residuais vêm sendo largamente estudados porque, assim como os óleos vegetais e animais já citados, são fontes de triglicéridos e podem ser utilizados como matéria-prima do biodiesel. O uso desses óleos pode reduzir significativamente os custos com relação a aquisição da matéria-prima. No entanto, seu conteúdo elevado de água, ácidos graxos livres e outros contaminantes tem influência negativa na reação e na qualidade do produto, exigindo um pré-tratamento eficiente [33]. Outras fontes têm sido estudadas para síntese de biodiesel, porém desafios técnicos e econômicos devem ser superados para alcançarem viabilidade comercial [34], como é caso do óleo extraído de microalgas [35].

Há diversos outros custos associados ao processo de fabricação convencional, que são menores, mas não negligenciáveis. As etapas de separação dos produtos e purificação do biodiesel consomem mais energia e tempo de processo do que a reação propriamente dita. Além do que, a purificação não é um processo ambientalmente amigável, pois implica o consumo de grandes quantidades de água e a geração de um efluente altamente básico que requer tratamento adequado [30, 36].

Há ainda desafios que são inerentes ao sistema reacional. Devido ao caráter reversível da reação de transesterificação, não é possível alcançar 100% de conversão do óleo em uma única etapa. Segundo Knothe et al. [25], a conversão típica para transesterificação de óleos vegetais utilizando o álcool em excesso é em torno de 98% ou menor. Além disso, o sistema metanol/óleo é bifásico apresentando resistência às transferências de massa e calor. O excesso de álcool contribui para o aumento da área de contacto e aceleração da reação, porém, a quantidade de álcool em excesso é limitada pelo custo operacional da sua recuperação e reciclo [37].

Em um esforço para produzir biodiesel de qualidade através de um processo mais eficiente, mais barato e ambientalmente amigável, pesquisas vêm sendo desenvolvidas propondo, além de matérias-primas mais baratas, diferentes catalisadores, diferentes condições operacionais, tecnologias de intensificação de processo etc [2, 21, 23, 33, 38].

Serão apresentadas na sequência desse capítulo, revisão bibliográfica de duas destas alternativas, as quais são exploradas neste trabalho: óxido de cálcio como catalisador heterogêneo e reator de membrana catalítica.

2.2 Catálise Heterogênea

2.2.1 Catálise heterogênea na produção de biodiesel

A vantagem de utilizar catalisador homogêneo na produção de biodiesel é a alta atividade catalítica do material, o que significa dizer que altos rendimentos são alcançados em períodos de tempo relativamente curtos. No entanto, a separação do catalisador do produto torna-se demasiadamente difícil e exige técnicas e equipamentos que inviabilizam a recuperação do mesmo. Devido a impossibilidade de reutilização de catalisadores homogêneos no processo, grande atenção tem sido dada aos catalisadores heterogêneos, materiais sólidos que após reação podem ser recuperados com recurso à centrifugação ou a filtros e, enquanto mantiverem a atividade catalítica, podem ser reutilizados [28, 39].

De acordo com Yan et al. [3], a opção da catálise heterogênea no lugar da catálise homogênea na produção de biodiesel elimina a etapa de neutralização e reduz o consumo de água de lavagem, bem como a necessidade de tratá-la. Sendo assim, além de ser ambientalmente mais amigável, há uma redução significativa dos custos e do tempo de processo. Outra vantagem do processo heterogêneo é possibilitar que um grau maior de pureza dos produtos seja alcançado, especialmente do glicerol. Segundo Helwani et al. [28], glicerol com pureza maior que 98% é obtido com rota heterogênea comparado aos 80% alcançados em rota homogênea.

Em 2016, Marinković et al. [4] afirmaram que os catalisadores heterogêneos eram utilizados apenas em algumas instalações comerciais de produção de biodiesel devido às suas desvantagens quando comparados aos catalisadores homogêneos. Helwani et al. [40] citam alguns critérios de comparação da utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos. A conversão foi um deles, ficando os catalisadores heterogêneos em desvantagem por terem conversões moderadas enquanto catalisadores homogêneos apresentam altas conversões. Outro critério de comparação utilizado foi a possibilidade de uso em sistema contínuo, sendo não aplicável para catálise homogênea e aplicável com reator de leito fixo em catálise heterogênea.

Marinković et al. [4] mencionam ainda outras duas desvantagens da catálise heterogênea: geralmente requerer condições operacionais mais severas (temperatura e/ou pressões elevadas e relação molar álcool-óleo maior); e a possibilidade de desativação do catalisador ao longo da reação por contaminação ou lixiviação.

Agarwal et al. [41] explicam que a síntese de biodiesel através de catálise heterogênea é mais lenta em comparação a homogênea devido à natureza trifásica do sistema reacional (óleo/metanol/sólido). A resistência à transferência de massa resulta na desaceleração da cinética catalítica.

Com o intuito de viabilizar a rota heterogênea na produção de biodiesel, as principais linhas de pesquisa buscam otimizar a atividade catalítica e a estabilidade de materiais sólidos ativos como óxidos de metais alcalino e alcalinoterrosos, polímeros com catalisadores suportados, zeólitas, hidrotalcitas, dentre outros [5, 6, 42, 43].

De acordo com Viriya-Empikul et al. [6], os óxidos de metais alcalinoterrosos destacam-se por apresentar alta atividade catalítica sob condições operacionais brandas (baixa temperatura e pressão atmosférica). Kawashima et al. [44] testaram treze diferentes tipos de óxidos de metais contendo cálcio, bário, magnésio ou lantânio na produção de biodiesel, e concluíram que aqueles materiais contendo cálcio apresentavam maior atividade catalítica e maior estabilidade. Dentre todos, o óxido de cálcio (CaO) vem recebendo maior atenção devido à baixa solubilidade em metanol, não toxicidade e principalmente, pela larga disponibilidade a baixo custo [4, 45–47].

2.2.2 CaO como catalisador

CaO é um óxido de metal alcalino-terroso geralmente produzido por decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3), um processo conhecido como calcinação [4].

Em 1984, em um trabalho pioneiro, Peterson e Scarrah [48] estudaram diferentes óxidos metálicos como catalisadores na transesterificação do óleo de colza. Os bons resultados do CaO despertaram o

interesse sobre o material e desde então, muitas pesquisas vêm relatando sua utilização na produção de biodiesel [4, 36, 49, 50].

Kouzu et al. [51] testaram CaO , CaCO_3 e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) na metanólise do óleo de soja - Ca(OH)_2 é obtido pela hidratação do CaO . Após 1 h de metanólise, o rendimento de FAME era 93% para CaO , 12% para Ca(OH)_2 e 0% para CaCO_3 , comprovando assim, a necessidade de decompor o CaCO_3 para obter atividade catalítica.

Os resultados experimentais de Liu et al. [52] mostraram um rendimento de reação superior a 95% após 3 h utilizando 8% em massa de catalisador CaO com relação a massa de óleo de soja e uma razão molar 12:1 de metanol:óleo. Vujicic et al. [53] reportaram um rendimento de FAME de 91% após 5 h de reação utilizando 1% em massa de CaO e uma razão molar 6:1 de metanol e óleo de girassol.

Segundo Boey et al. [49], o CaO também é reconhecido por poder ser reutilizado em diversos ciclos consecutivos de reação mantendo boa atividade. Granados et al. [36] alcançaram conversões na ordem dos 94% após 5 h de reação do óleo de girassol com metanol na relação molar de 1:13, usando CaO , e obtiveram conversões acima de 73% até o oitavo ciclo de reutilização do catalisador. As razões da desativação do CaO serão discutidas na seção 2.2.4.

Sobre o mecanismo de reação de transesterificação utilizando catalisador básico heterogêneo, Kouzu et al. [51] descrevem que, na primeira etapa, os sítios básicos do catalisador retiram um próton do metanol para formar o anião metóxido, o qual fica fortemente adsorvido à superfície do sólido. A seguir, o anião formado ataca o grupo carbonilo do triglicérido, formando o intermediário alcóxicarbonila; em uma última etapa, esse intermediário é quebrado em duas moléculas: éster de ácido gordo e diglicerídeo. Para cada molécula de triglicérido, estas etapas repetem-se até três ésteres de ácido gordo e glicerol estarem formados. A Figura 2.4 ilustra o mecanismo proposto por Kouzu et al. [51] para a transesterificação utilizando CaO como base sólida catalítica.

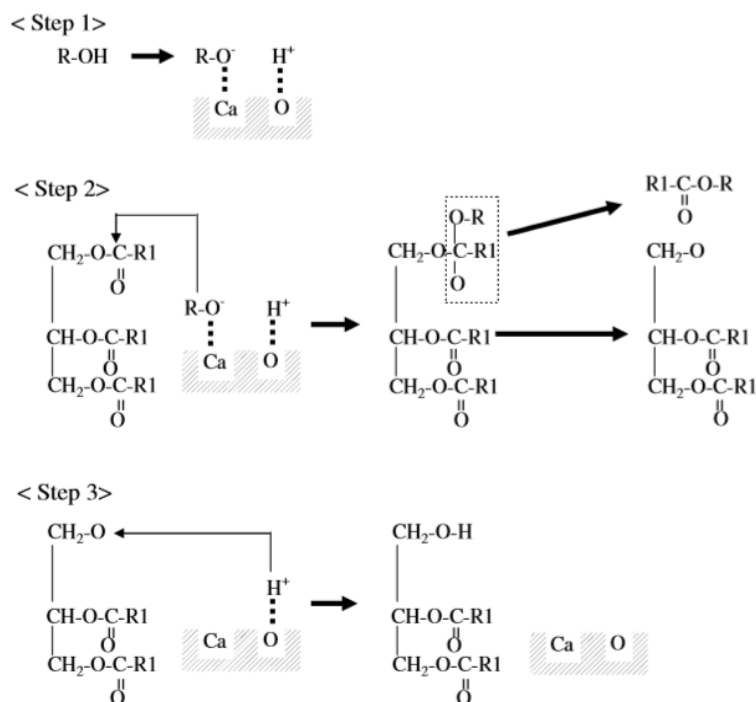


Figura 2.4. Mecanismo da transesterificação catalisada por CaO proposto por Kouzu et al. [51].

2.2.3 CaO obtido de resíduos sólidos

Tendo em conta que o custo associado à produção de um catalisador pode constituir um fator crítico na sua aplicação industrial [54], resíduos da indústria alimentícia vêm sendo testados como fontes de CaCO_3/CaO [50]. Cascas de ovo de galinha, conchas de moluscos como ostra, mexilhão, amêijoia e caracol são alguns exemplos de fontes naturais de CaCO_3 [5, 6].

A casca de ovo é um composto bio cerâmico natural, sendo o CaCO_3 o principal constituinte (94 - 98% em massa). Carbonato de magnésio (1%), fosfato de cálcio (1%) e materiais orgânicos completam a composição mássica [5, 55].

Com relação as conchas de moluscos, diversas literaturas trazem o CaCO_3 também como principal constituinte (95-99% em massa). Óxidos de sódio, magnésio, silício, enxofre e outros são encontrados em quantidades reduzidas na composição das conchas, bem como materiais orgânicos [5, 56–58].

Algumas literaturas que fizeram uso do CaO derivado de cascas residuais na produção de biodiesel estão listadas na Tabela 2.1, assim como os melhores resultados alcançados por estas. Os principais objetivos dos autores foram avaliar/otimizar as condições de calcinação (tempo e temperatura) e/ou as variáveis associadas à reação de transesterificação (razão molar metanol:óleo, concentração de catalisador, tempo, temperatura e agitação) [6, 54, 58–68].

Tratamentos complementares à calcinação, com o objetivo de aumentar a atividade catalítica do CaO, têm sido avaliados [13, 69, 70]. No entanto, a fins comparativos, só foram adicionados à tabela os resultados das amostras que não foram submetidas a tratamentos; os demais resultados serão discutidos nos itens seguintes deste Capítulo.

Tabela 2.1. Resultados de reações de transesterificação catalisada por CaO derivado de diferentes resíduos industriais.

Fonte de CaO (cascas)	Calcinação	Transesterificação					Rendimento ou Conversão (%)	Estabilidade (nº de reutilizações)	Referência Bibliográfica
	Temperatura; Tempo	Óleo	Temperatura	M:O ^a	Catalisador ^b	Tempo			
Amêijoas	900 °C; 3 h 30 min	Fritura	60 °C	6:1	3 g /100 mL óleo	3 h	R=89,9% C=97,7%		[62]
	800 °C; 4 h	Palma	60 °C	18:1	10%	2 h	R=92,3%		[6]
Carangueijo	900 °C; 2 h	Girassol	60 °C	6:1	3%	4 h	R=83,1%		[64]
Caracol	900 °C; 2 h	Pinhão-manso	Micro-ondas (800W)	15:1	4%	5 min	R≈93%	3	[58]
	800 °C; 4 h	Palma	60 °C	18:1	10%	2 h	R=93,2%		[6]
Mexilhão	900 °C; 4 h	Sebo animal	70 °C	12:1	5%	1 h 30 min	R=96%	7 (R>90%)	[69]
	1.050 °C; 2 h	Soja	60 °C	24:1	12%	8 h	R=94,1%	5 (R>50%)	[60]
	1.000 °C; 4 h	Palma	65 °C	9:1	10%	3 h	R=95,9	4 (R>80%)	[61]
Ostra	1.000 °C; 3 h	Soja	65 °C	6:1	25%	5 h	R=73,8; C=98,4		[59]
	900 °C; 2 h	Pinhão-manso	Micro-ondas (800W)	15:1	4%	5 min	R=93,9%	3	[58]
Ovo de galinha	900 °C; 2 h	Girassol	60 °C	9:1	3%	3 h	R=97,8%		[64]
	800 °C; 4 h	Palma	Micro-ondas (900W)	18:1	15%	4 min	R=96,7%	5	[65]
	800 °C; 3 h	Palma	60 °C	15:1	7%	1 h	R=75,5%		[13]
	1.000 °C; 2 h	Fritura	65 °C	12:1	1,5%	2 h	R=94%		[66]
	800 °C; 2-4 h	Palma	60 °C	18:1	10%	2 h	R=94,1%		[6]
	1.000 °C; 2 h	Soja	65 °C	9:1	3%	3 h	R>95%	13 (R>95%)	[54]
	900 °C; 2 h	Karanja	65 °C	8:1	2,5%	2 h 30 min	R=95%; C=97,4%		[67]
	900 °C; 2 h 30 min	Fritura	65 °C	12:1	5%	1 h	C=79,6%		[70]
	900 °C; 3 h	Soja	65 °C	12:1	3%	4 h	R=96%		[71]
	900 °C; 2 h	Colza	60 °C	9:1	3%	3 h	R=96%	14	[63]
	900 °C; 4 h	Pinhão-manso (1) e Karanja (2)	65 °C	12:1	5%	1 h 30 min	R1=69,2%; R2=65,5%	4 (R1>95%; R2>92%)	[68]

^aRazão molar de metanol e óleo; ^bMassa de catalisador com relação a massa de óleo.

2.2.4 Desafios da utilização do CaO como catalisador

Embora muitos estudos tenham reportado o sucesso do uso de CaO na produção de biodiesel, o material, independentemente da sua fonte de origem, tem a desvantagem que é característica dos catalisadores heterogêneos: a menor eficiência quando comparado aos homogêneos.

Gryglewicz [72] afirma que se o CaO for utilizado na preparação de biodiesel nas mesmas condições que o NaOH, a reação precisa de um tempo 2-4 vezes maior para alcançar a mesma conversão. Yoosuk et al. [13] atribuem a menor eficiência do CaO, relativamente à catalisadores homogêneos, à reduzida área superficial e à menor basicidade do sólido.

Oueda et al. [73], em uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de desativação dos catalisadores baseados em CaO ou MgO, listam as principais razões da desativação do CaO durante uma reação de transesterificação: envenenamento superficial e/ou preenchimento de poros, lixiviação de sítios ativos e colapso estrutural.

A desativação mais fácil do catalisador CaO acontece pelo contato com humidade e CO₂ (Equações 2.1 e 2.2). Granados et al. [36] descrevem que a medida que o sólido adsorve H₂O formam-se camadas de Ca(OH)₂ que cobrem o núcleo interno de CaO. O Ca(OH)₂, por sua vez, pode reagir com CO₂ formando CaCO₃. Granados et al. [36] verificam através de análises instrumentais que poucos minutos são suficientes para CO₂ e H₂O do ambiente serem quimissorvidos na superfície do CaO. No entanto, o catalisador pode ser reativado com tratamento térmico adequado e ter maior estabilidade se o contacto com o ar for minimizado durante seu manuseio.



A desativação por lixiviação acontece devido à parcial dissolução do CaO no meio reacional. Esse mecanismo é discutido por vários autores porque além de reduzir o número de ciclos de utilização do catalisador, exige tratamento adequado dos produtos (biodiesel e glicerol) devido a presença de Ca²⁺ em ambas as fases [74]. A concentração de Ca²⁺ no biodiesel é estritamente limitada (< 5ppm) pelas especificações das principais legislações, incluindo a europeia EN 14214 [25]. O método convencional de lavagem com água não é adequado à purificação do biodiesel quando CaO é utilizado como catalisador no processo. Alba-Rubio et al. [75] estudaram diferentes processos de lavagem considerando que o CaO lixiviado forma sabão ao entrar em contacto com ácidos livres do meio. Os autores concluíram que se o Na₂CO₃ for inicialmente incorporado à mistura CaO-metanol-óleo, a remoção de Ca²⁺ e Na⁺ pode alcançar simultaneamente níveis abaixo de 5 ppm. Os produtos resultantes da troca iónica entre Ca²⁺ e Na⁺, CaCO₃ e sabão de sódio, podem ser respetivamente removidos por filtração e lavagem com água. Já Kouzu et al. [76] e Kouzu e Hidaka [77], utilizando colunas de resina de troca catiónica na purificação do biodiesel, alcançam remoção do CaO dissolvido para níveis próximos a 0 ppm.

2.3 Reator de membrana

2.3.1 Reator de membrana na produção de biodiesel

Os desafios da produção de biodiesel descritos em itens anteriores, como as várias etapas de tratamento após a reação, a larga produção de águas residuais, o equilíbrio termodinâmico e a transferência de massa limitada (rotas homogênea e heterogênea) podem ser minimizados através de tecnologias de intensificação de processo [78].

Em uma revisão bibliográfica, Qiu et al. [79] descrevem as possíveis tecnologias à produção de biodiesel, as quais empregam diferentes reatores (de ultrassom, de microcanais, de fluxo oscilatório, com micro-ondas e outros) ou processos de reação e separação acoplados (reatores de membrana, destilação reativa e contadores centrífugos). Mais recentemente, a revisão bibliográfica de Knothe e Ranzon [34] cita estes mesmos reatores, mas destacando um interesse maior pelo uso de reatores de ultrassom. São soluções desenvolvidas para melhorar ou resolver alguns dos desafios da síntese de biodiesel, especialmente quando a rota heterogênea é utilizada [2]. No entanto, a limitação causada pelo equilíbrio químico é somente superada através das tecnologias com reator de membrana e com destilação reativa, sendo esta última desfavorável energeticamente [21, 80].

Pelo princípio de La Chatelier sabe-se que é possível deslocar o equilíbrio de uma reação na direção dos produtos se um reagente estiver em excesso ou um dos produtos for removido do meio reacional. O funcionamento de um reator de membrana permite remover os produtos durante a reação, podendo levar a conversão do reagente limitante a sua totalidade.

De acordo com a IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* [81], reator de membrana é o dispositivo físico no qual se realiza simultaneamente uma reação e a separação dos produtos através da membrana. Além de oferecer uma alternativa para superar a limitação da conversão imposta pelo equilíbrio químico da transesterificação, o reator de membrana possui outras vantagens na produção de biodiesel:

- Consumo menor de solventes e produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente sendo, portanto, uma tecnologia ambientalmente mais amigável. De acordo com Shuit et al. [80], há um consumo menor de metanol e de catalisador relativamente à massa de óleo. Além disso, a geração de águas residuais de lavagem pode ser consideravelmente reduzida ou até mesmo eliminada;
- Custo de investimento menor. A integração das etapas de reação e separação dos produtos em um único passo implica na redução dos custos de investimento do processo;
- Especificações de normas internacionais atendidas. Diferentes literaturas vêm confirmando que o reator de membranas é uma tecnologia promissora para obter biodiesel de alta qualidade [80, 82].

Em revisão crítica da literatura, Atadashi et al. [83] citam alguns desafios do emprego de reator de membrana na produção de biodiesel, entre eles, a formação de sabão quando catálise homogênea básica é utilizada e a baixa taxa de conversão quando a catálise homogênea ácida é utilizada. Citam ainda como desafios, a lixiviação de catalisador alcalino sólido e o menor rendimento da reação quando comparado à catálise homogênea em reator batelada.

Dubé et al. [8] desenvolveram um modelo de reator de membrana que permite a transesterificação por rota homogênea alcalina ou ácida em processo semi-contínuo. Tubos de membrana microporosa de carbono foram utilizados para permear seletivamente FAME, metanol e glicerol da zona de reação

durante a transesterificação do óleo de colza. Ácido sulfúrico e NaOH foram testados como catalisadores. A conversão máxima de 96% foi alcançada utilizando o catalisador alcalino (1% m/m), enquanto 90% foi alcançado via catálise ácida (6% m/m). Entretanto, no primeiro caso, pequenas quantidades de sabão foram detetadas nas águas de lavagem, facto não observado nas reações catalisadas pelo ácido. O sistema de separação foi eficiente para obter FAME livre de óleo não reagido. O diagrama esquemático do sistema está na Figura 2.5. Nesta configuração, a membrana atua como uma barreira seletiva e desempenha um papel importante ao permitir que a reação seja realizada em um meio onde os triglicéridos que não reagiram sejam continuamente separados do produto, eliminando reações colaterais.

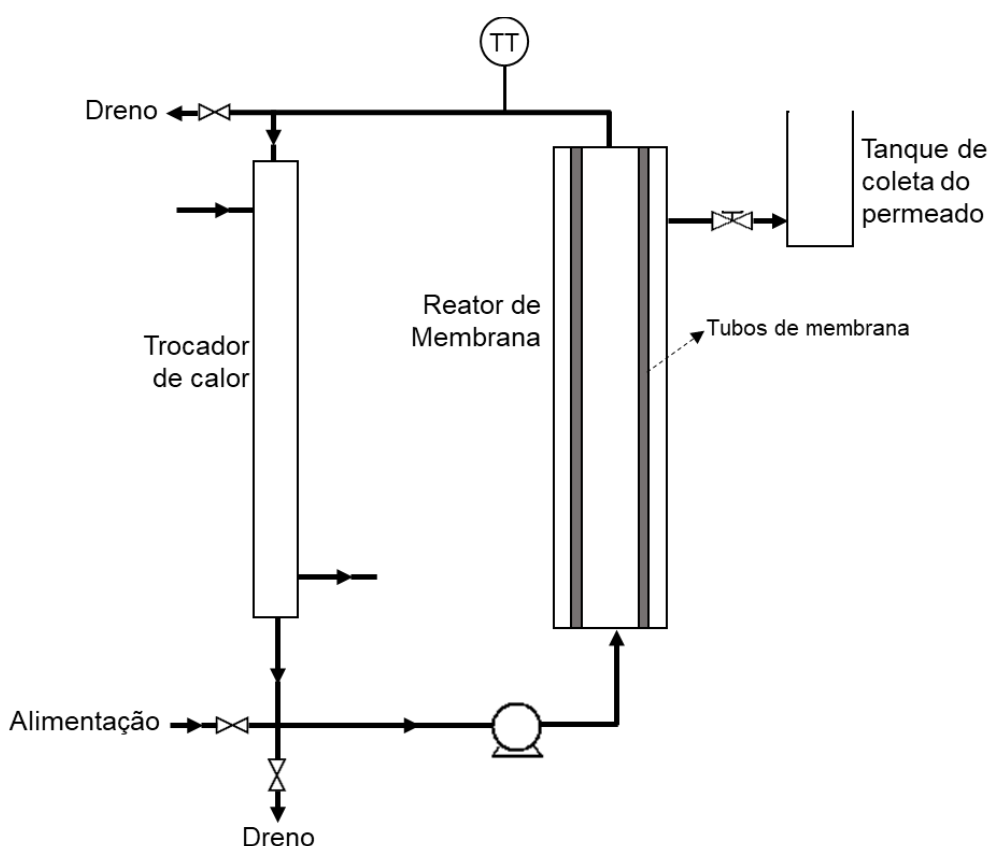


Figura 2.5. Diagrama esquemático de sistema com reator de membrana separativa para produção de biodiesel. Adaptado de [8].

Cao et al. [82] testaram diferentes óleos como matérias-primas utilizando um sistema contínuo de produção com reator de membrana que evoluiu do sistema semi-contínuo de Dubé et al. [8]. Através de catálise homogênea alcalina (NaOH 0,5% m/m) e da separação por membrana cerâmica (TiO_2), foram obtidos FAME's de alta pureza com relação ao conteúdo de óleo não reagido e glicerol, atendendo as especificações da norma dos Estados Unidos, a ASTM D6751.

Em reator de membrana cerâmica ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de leito fixo, Baroutian et al. [84] produziram biodiesel a partir do óleo de palma com catalisador KOH suportado em carvão ativado. Neste estudo então, a membrana além de reter o óleo durante a transesterificação, serviu como suporte ao material ativo que foi previamente empacotado nos tubos de cerâmica. Através de experimentos e análises estatísticas, os autores obtiveram a condição ótima de operação e alcançaram com esta a conversão de 94% após 60 minutos de circulação. Mais tarde, Xu et al. [9] utilizaram um catalisador básico sólido

(hidrotalcita KF/Ca-Mg-Al) para transesterificação do óleo de soja também em reator de membrana cerâmica de leito fixo (Figura 2.6). Na condição ótima de operação, a taxa de rendimento de biodiesel foi de 0,182 g/min ao fim de 150 minutos de circulação. Em um estudo mais recente, os autores estabelecem o modelo matemático para o sistema baseado na cinética da reação catalítica, equilíbrio líquido-líquido e separação por membrana [85].

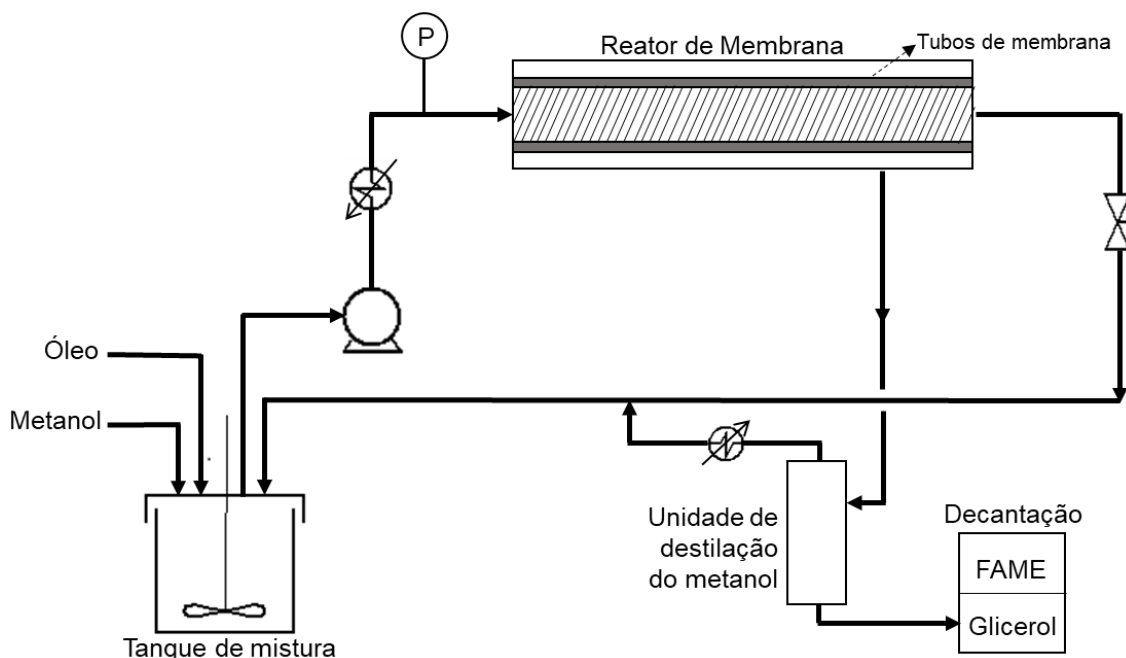


Figura 2.6. Diagrama esquemático de sistema com reator de membrana de leito fixo para a produção de biodiesel. Adaptado de [9].

2.3.2 Membranas

A seleção da membrana depende de diferentes fatores, incluindo a composição do meio reacional, o tipo de aplicação, os parâmetros operacionais e os objetivos da separação. A escolha do material, da estrutura da membrana e da técnica de preparação passa pela adequação aos fatores citados.

Com relação ao seu material, as membranas se classificam em orgânicas ou inorgânicas. Cerâmica, metal, carvão e zeólita são exemplos de materiais das membranas inorgânicas. Suas principais vantagens são a alta resistência térmica, química e mecânica e a vida útil longa. Membranas orgânicas são principalmente poliméricas, podendo ser o polímero natural ou sintético. Como vantagens apresentam o baixo custo e a possibilidade de controle do tamanho dos poros e da espessura, sendo, portanto, flexíveis no ponto de vista operacional [86, 87]. Desde o início da década de 1960, as membranas poliméricas sintéticas vêm sendo utilizadas com sucesso em diversas aplicações industriais [88]. Só mais recentemente as membranas inorgânicas e a combinação de materiais começaram a disputar mercado [87].

Com relação à estrutura, as membranas podem ser classificadas como porosas ou não-porosas (densas). No caso de membranas porosas, o tamanho e a distribuição dos poros determinam a seletividade e influenciam a permeabilidade através da membrana. Já membranas densas tem tais propriedades definidas principalmente pela natureza do material que as constitui e dos componentes da reação. O transporte das espécies através da membrana porosa pode ser convectivo ou difusivo,

dependendo da força motriz aplicada. No caso de membranas densas, o transporte é sempre difusivo.

Tanto membranas porosas como densas podem ser simétricas ou assimétricas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura. Pode haver, no caso de membranas assimétricas, a conjugação de materiais diferentes e/ou de camadas com porosidades diferentes. A simetria, portanto, interfere no tipo de aplicação e na eficiência da separação [87].

2.3.3 Classificação, propriedades e preparação de membranas poliméricas

O polímero de constituição da membrana polimérica pode ter origem natural ou sintética. Polímeros naturais, como os polissacarídeos, proteínas ou lipídios, são biodegradáveis e fazem uso de fontes renováveis. Como principal desvantagem, estes materiais podem apresentar propriedades mecânicas precárias. A maior área de aplicação de membranas biopoliméricas é a alimentícia na preparação de embalagens e filmes protetores de alimentos [89], e mais recentemente, a biomedicina tem aplicado na engenharia de tecidos e libertação controlada de fármacos.

Membranas a base de polímeros sintéticos tem aplicações nas mais diferentes áreas, especialmente em processos de separação que as utilizam como barreira seletiva. Estas aplicações abrangem setores como a petroquímica, biotecnologia, química fina, indústria alimentícia, área médica, entre outras. O polímero sintético PVA apresenta boa estabilidade química e física, propriedades que o tornam bastante atraente ao setor industrial. Tem sido aplicado com sucesso em processos de separação como filtração, separação de gases e pervaporação [90, 91]. Membranas cataliticamente ativas a base de PVA alcançaram bons resultados em escala laboratorial na esterificação e na transesterificação de óleos [10, 92, 93].

A estrutura química do polímero, as interações moleculares, o comprimento (massa molar) e a flexibilidade das cadeias são fatores que determinam as propriedades de uma membrana polimérica [89].

Os grupos funcionais presentes na estrutura do polímero determinam o balanço hidrofílico-hidrofóbico da membrana, estando diretamente ligado à sua seletividade. Além disso, o equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico leva à sorção de determinadas moléculas na membrana, o que resulta no seu inchaço (*swelling*) quando em contacto com uma alimentação líquida. A presença de insaturações nas ligações da matriz polimérica dificulta a rotação e, conseqüentemente, a flexibilidade das cadeias, influenciando no transporte dos componentes através da membrana.

Quanto maior a massa molar do polímero, maior o número de locais de interação, com isso a estabilidade química e a resistência mecânica da estrutura polimérica aumentam e a solubilidade do polímero diminui. Esse princípio é também uma das razões pela qual se utiliza o processo de reticulação química ou física do polímero. A reticulação é um processo de estabilização em que leva a extensão multidimensional da cadeia polimérica, resultando em uma estrutura de rede. As propriedades de transporte de massa dependem do grau de reticulação, das ligações que se formam (iônicas ou covalentes) e, quando a reticulação química é utilizada, do tamanho da molécula do agente reticulante. O sucesso da aplicação do método de reticulação está diretamente ligado ao tipo de aplicação da membrana e ao objetivo da separação.

Membranas poliméricas podem ser preparadas através de diversas técnicas. O processo mais usual consiste na separação de fases, no qual etapas de precipitação e solidificação são utilizadas para transformar uma solução de polímero em duas fases: uma fase sólida rica em polímero e uma fase líquida pobre em polímero. A solidificação do polímero, que em termos termodinâmicos tem o objetivo de modificar a condição de equilíbrio do sistema polímero/solvente, pode ser feita alterando a temperatura (rápido arrefecimento ou evaporação de um solvente volátil) ou a composição do sistema (adição/imersão em um não-solvente) [90]. Esta última técnica é conhecida como inversão de fases, na qual dá-se o fluxo difusivo do solvente e não-solvente devido ao gradiente de potencial químico.

Quando a reticulação do polímero é feita antes do processo de inversão de fases, o polímero já terá precipitado e a inversão funciona como técnica de enrijecimento da membrana.

2.3.4 Reator de membrana polimérica catalítica (PCMR)

Segundo Buonomenna et al. [86], em uma membrana cataliticamente ativa, o catalisador está imobilizado na matriz polimérica, seja por heterogeneização de catalisadores homogêneos ou incorporação de catalisadores heterogêneos. Se aplicada a um reator de membrana, este passa a classificação de Reator de Membrana Polimérica Catalítica (PCMR - *Polymeric Catalytic Membrane Reactor*).

Os PCMRs podem ser classificados de acordo com a função de transporte da membrana. Vital e Sousa [89] classificam-os em três diferentes tipos: de extração, de fluxo forçado e de contato.

Em reatores de extração, há a remoção seletiva de um ou mais produtos da zona de reação, podendo aumentar a conversão pela deslocação do equilíbrio químico ou pela remoção de componentes inibidores da reação. Em reatores de fluxo forçado, o catalisador encontra-se nos poros da membrana que funciona apenas como suporte. O fluxo é principalmente convectivo. Pelo controle do caudal dos reagentes, o reator de contato minimiza a produção de coprodutos indesejados. Além disso, pode ser utilizado em reações com reagentes imiscíveis. Nesse caso, a membrana ativa possibilita o contato entre os reagentes, e a reação dá-se na zona do catalisador.

3. OTIMIZAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO CaO DERIVADO DE CASCAS RESIDUAIS

3.1 Introdução e Objetivo

3.1.1 Métodos de otimização da atividade catalítica do CaO

Lin et al. [23] citam como fatores efetivos na atividade catalítica dos sólidos a área superficial, tamanho e volume dos poros e a concentração de sítios ativos na superfície.

Com intuito de reduzir o diâmetro das partículas, a técnica mais tradicionalmente usada é a redução mecânica por atrito (moagem) [12]. A irradiação de ultrassons é considerada a técnica mais eficiente para alcançar escala nanométrica [91]. Quanto menor o tamanho da partícula do catalisador, maior a área de contacto e, portanto, mais sítios ativos disponíveis para uma mesma massa de catalisador [92].

Hassan et al. [12] explicam que a energia acústica em um meio líquido, gerada pela irradiação de ultrassons, causa fenômenos de cavitação e consequentes ondas de choque intensas. As quais, por sua vez, formam forças cisalhantes que fragmentam partículas sólidas. Os autores testaram a irradiação de ultrassons em diferentes solventes com CaCO_3 de casca de ovo moída (10 h em moinho de bolas). Na presença do solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF), conseguiram um aumento de 84,4% da área de superfície quando comparada à amostra submetida somente à moagem.

Técnicas com hidratação do CaO também foram testadas com o objetivo de aumentar a área superficial específica das partículas. Yoosuk et al. [13] afirmam que durante a calcinação, a liberação de moléculas de H_2O da rede cristalina de amostras hidratadas causa fratura dos cristalitos levando a áreas de superfície maiores. Os autores testaram a hidratação seguida de calcinação e constataram um aumento de 100% na área de superfície específica do CaO ($12,4 \text{ m}^2/\text{g}$) obtido a partir de CaCO_3 comercial. Niju et al. [70] utilizaram o mesmo método com CaO derivado de casca de ovo ($3,7 \text{ m}^2/\text{g}$) e observaram um aumento de 130% na área de superfície. A técnica consistiu em deixar o CaO obtido da decomposição térmica do CaCO_3 (800°C , 3 h) sob refluxo em água por 6 h. Após recuperação, o material é submetido à calcinação a 600°C por 3 h. Ambos os estudos relataram de forma qualitativa aumento da basicidade após aplicação do método. Com relação à atividade catalítica, Yoosuk et al. [13] e Niju et al. [70] observaram aumentos de 18,4% e 14,9%, respectivamente.

Em um estudo posterior, Asikin-Mijan et al. [93] testaram CaO obtido da calcinação (900°C , 4 h) de casca de amêijoia ($10,9 \text{ m}^2/\text{g}$) com posterior hidratação por diferentes períodos de tempo até 12 h. As amostras hidratadas foram calcinadas a 600°C por 3 h antes de serem empregadas na transesterificação do óleo de palma com metanol. Os resultados mostraram que a conversão do óleo

foi proporcional a área superficial do catalisador, e esta aumentou com o tempo de hidratação. O melhor resultado foi alcançado com a amostra submetida a 12 h de hidratação (30,3 m²/g).

Lani et al. [94] sintetizaram um catalisador de CaO suportado em sílica a partir de resíduos de cascas de ovo e arroz. A área específica do catalisador híbrido (12,3 m²/g) foi quase 80% maior que a área do CaO isolado e o rendimento da reação de transesterificação foi cerca de 60% maior. Tang et al. [95] utilizaram CaO comercial modificado pela conexão de brometo de octilo a superfície do óxido, e observaram aumento da área de superfície e da estabilidade do catalisador. Citam ainda outras técnicas utilizadas por diferentes autores para aumentar a atividade catalítica do CaO, como a utilização de dopagem de lítio e o tratamento com solução de carbonato de amônia que criam forças básicas mais fortes na superfície do sólido. No entanto, as preparações desses catalisadores são caras ou complicadas por exigirem controle para evitar o contacto com humidade e CO₂.

3.1.2 Objetivo

Através da aplicação da técnica de irradiação de ultrassons às cascas de ovo e de ciclos de hidratação-desidratação-calcinação às cascas de ostra e amêijoia, busca-se no estudo apresentado neste capítulo, o aumento da área superficial do CaO e consequente aumento da sua atividade catalítica. A intenção é otimizar a performance do catalisador CaO para empregá-lo na produção de biodiesel.

3.2 Experimentos

3.2.1 Materiais

Cascas de ovo de galinha, ostra e amêijoia foram coletadas em restaurantes locais. Óleo de soja refinado foi adquirido em mercado local. Os demais reagentes estão listados e descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 3.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante
Ácido nítrico (65%)	HNO ₃	Sigma-Aldrich
Etanol (96%)	C ₂ H ₆ O	Sigma-Aldrich
Glicerol (99,5%)	C ₃ H ₈ O ₃	Scharlau
Hidróxido de sódio	NaOH	Akzo Nobel
Metanol	CH ₄ O	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Carlo Erba Reagents
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	Sigma-Aldrich

3.2.2 Preparação dos catalisadores

Após a eliminação do seu conteúdo interior, as cascas foram submetidas a hidrolisação básica com solução de NaOH 10% para remover materiais orgânicos remanescentes. Em seguida, foram lavadas com água desionizada e secas durante a noite a 100 °C em estufa. O material limpo foi triturado em moinho de martelo e moído em moinho de bolas durante 24 h. As calcinações foram realizadas em forno tubular a 900 °C durante 4 h, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, sob fluxo de N₂. O tempo

e a temperatura de calcinação foram determinados com base nos diversos resultados apresentados na literatura (Tabela 2.1). As amostras calcinadas foram codificadas como ESC (*eggshell*), OSC (*oyster shell*) e CSC (*clam shell*).

3.2.3 Técnica de irradiação de ultrassons

Amostras de 1 g de casca de ovo moída suspensas em 25 mL de solvente DMF foram submetidas a irradiação de ultrassons (ULTRASON-H, J. P. SELECTA, 60 Hz) durante 1, 3, 5 e 7 h a temperatura ambiente. Após cada procedimento, as partículas da casca de ovo foram centrifugadas a 1.800 rpm, lavadas repetidamente com etanol, secas a 100 °C durante 24 h e calcinadas (900 °C, 4 h, N₂). Os materiais obtidos foram codificados como EULT_x, onde x denota o tempo de irradiação em horas.

3.2.4 Ciclos de hidratação-desidratação-calcinação

Ciclos de hidratação-desidratação-calcinação foram realizados com as cascas de ostra e amêijoas calcinadas. Na etapa de hidratação, a amostra de catalisador permanece suspensa em água deionizada durante 4 h, após o que é recuperada por centrifugação. Nas etapas de desidratação-calcinação, a amostra é seca a 120 °C durante a noite e calcinada (900 °C, 4 h, N₂), fechando o ciclo. Os materiais assim obtidos foram codificados como OHYD_n e CHYD_n, respectivamente para os materiais derivados de cascas de ostra e de amêijoas, onde *n* indica o número de ciclos de hidratação-desidratação-calcinação.

A temperatura de calcinação nos ciclos foi inicialmente estabelecida como 600 °C com base na literatura [13]. A esta temperatura, há decomposição total de Ca(OH)₂ formado na etapa de hidratação do CaO. No entanto, conforme resultados de XRD (ANEXO A), uma temperatura mais alta era necessária para decompor o CaCO₃ que igualmente se formava nas etapas de hidratação e desidratação devido ao contato com CO₂ do ar ambiente.

3.2.5 Caracterização das cascas e catalisadores

3.2.5.1 Caracterização textural

A caracterização textural dos catalisadores foi baseada nas isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K ou -196 °C determinadas em instrumento MICROMETRICS ASAP 2010 V1.01 B. Através das isotermas, foi possível determinar a área de superfície BET (Brunauer-Emmett-Teller), volume poroso total e o diâmetro médio dos poros. Este último, pela aplicação do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.5.2 Caracterização da estrutura cristalina e do tamanho das partículas

O tamanho médio das partículas e a distribuição do tamanho das partículas foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (DLS - HORIBA Scientific SZ-100). Para essa análise, as amostras moídas foram dispersas em glicerol e agitadas com ajuda de uma espátula instantes antes de serem analisadas.

Os perfis XRD para análise de cristalinidade foram obtidos em um instrumento RIGAKU MINI FLEX II com fonte de radiação Cu K α (30 kV 15 mA). A equação de Sherrer (Equação 3.1) foi utilizada para determinação do tamanho médio dos cristalitos.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde:

τ = diâmetro médio dos cristalitos

K = constante que depende da forma dos cristalitos (considerada forma esférica = 0,94)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

β = largura na metade da altura do pico de difração

θ = ângulo de difração

3.2.5.3 Caracterização térmica

A decomposição térmica dos catalisadores e de cascas naturais foram avaliadas por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (LABSYS evo TG-DSC, SETARAM) sob fluxo de argon com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Para identificação das forças básicas existentes, perfis de dessorção com temperatura programada de CO₂ (MICROMETRICS TPD/TPR 2900) foram obtidos. Aproximadamente 100 mg de cada amostra foram pré-tratados com uma corrente de N₂ a 120 °C por 30 min. A temperatura foi então reduzida até temperatura ambiente, e posteriormente, fluxo de CO₂ foi introduzido no reator por 150 min. A dessorção foi realizada sob fluxo de hélio a uma vazão de 20 mL/min com a rampa de aquecimento de 10 °C /min até 980 °C, permanecendo 1 h no patamar. A quantidade de CO₂ (m/z 44) envolvida foi monitorada por espectrometria de massa (FISONS MD 800 GCMS).

Os dados de TPD-CO₂ obtidos foram normalizados e às curvas obtidas foi aplicada a desconvolução, utilizando função gaussiana, para diferenciação e quantificação das forças básicas presentes. A área abaixo de cada curva individual é proporcional ao número de sítios ativos básicos com diferentes energias de ativação para dessorção do CO₂. O modelo utilizado assume dessorção irreversível e cinética de 1ª ordem. A Equação 3.2 descreve a taxa de dessorção [96].

$$-\frac{dN}{dt} = Ae^{-E_a/RT}N \quad (3.2)$$

onde:

N = número de moles de CO₂ adsorvidos nos sítios básicos

A = fator pré-exponencial da constante cinética de dessorção

E_a = energia de ativação para dessorção

T = temperatura no tempo t . Considera-se que a temperatura varia linearmente com o tempo.

A estimação das constantes E_a se dá pelo método de regressão não linear da soma dos mínimos quadrados das curvas teóricas, e a estimação de A é feita com base no valor que melhor descreve os dados experimentais tomando a posição do centro do pico como estimativa inicial.

3.2.6 Testes catalíticos

A performance dos catalisadores foi avaliada através de reações de metanólise do óleo de soja. As reações foram realizadas em um reator do tipo batelada encamisado (Figura 3.1) com temperatura (60 °C) controlada por banho termostático. Um largo excesso de metanol (relação metanol e óleo de 60:1 v/v) foi utilizado.

Em um procedimento padrão, o reator é carregado com 80 mL de metanol seco e 1 mL de undecano, padrão interno utilizado para quantificação de FAME. O catalisador é transferido diretamente do forno de calcinação para um erlenmeyer com outros 40 mL de metanol seco. A mistura permanece em banho de ultrassons a temperatura ambiente (ULTRASON-S-H, J. P. SELECTA, 60 Hz) por 5 minutos para garantir dispersão total dos sólidos antes de ser transferida para o reator com agitação. A contagem do tempo reacional inicia após a adição do óleo de soja (2 mL) que só acontece quando o meio reacional já está a 60 °C.

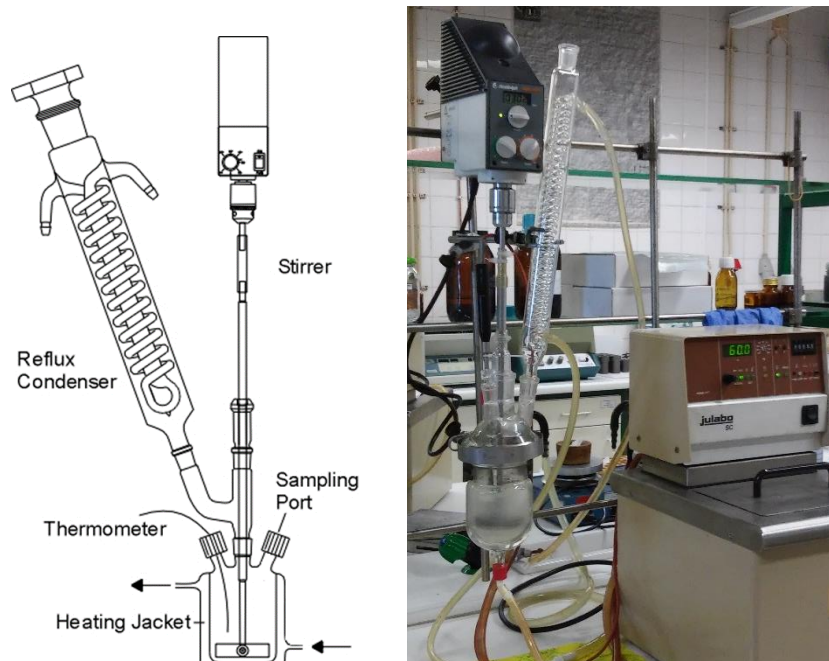


Figura 3.1. Esquema com reator de vidro com camisa e foto do sistema utilizado.

A amostra de catalisador empregado corresponde a 0,6% em massa, relativamente à massa de óleo, para os materiais calcinados (sem tratamento) ou 0,3% m/m para os materiais tratados. A carga de catalisador foi determinada em testes catalíticos prévios. A mistura reacional foi agitada mecanicamente durante 4 h a 450 rpm com um impelidor do tipo turbina (Thomas Scientific). A velocidade de agitação foi igualmente determinada em testes preliminares.

As amostras coletadas foram separadas do catalisador e da fase não reagida de óleo por centrifugação e analisadas por cromatografia gasosa utilizando o equipamento KONIK HRGC 3000C equipado com uma coluna capilar BGB-1 (30 mX0,25 mmX0,25 m) e um detetor de ionização de chama. H₂ foi utilizado como gás de arraste. As temperaturas do injetor (Split/Splitless) e do detetor foram, respectivamente, 200 °C e 340 °C. A razão do split foi fixada em 1:10. O programa de temperatura do forno foi: temperatura inicial 100 °C (2 min), rampa de aquecimento de 30 °C/min até 280 °C (1 min).

3.2.7 Estudo cinético

Uma variedade de estudos cinéticos da metanólise de triglicéridos via catálise básica heterogênea com CaO tem sido relatada na literatura nos últimos anos [4]. Costumam ser utilizadas nestes estudos, razões molares de metanol com relação ao óleo variando de 6:1 a 40:1. Embora essas condições de reação sejam mais adequadas para obter dados úteis à elaboração de projetos dos reatores, elas apresentam inconvenientes para a caracterização da atividade catalítica. Quando são utilizadas proporções molares de metanol e óleo nesses intervalos de valores, formam-se sistemas reacionais trifásicos: a fase do catalisador sólido e duas fases líquidas imiscíveis [4]. Modelos relativamente complexos foram desenvolvidos considerando a transferência de massa de triglicéridos do óleo para a fase de metanol e da fase de metanol para a superfície da partícula de catalisador. Além disso, as curvas cinéticas assim obtidas exibem uma pronunciada forma S, devido à evolução do sistema reacional sob controle da transferência de massa externa de triglicéridos até o controle da reação química [97–103].

Como neste trabalho a atividade catalítica é determinada através de dados cinéticos, uma razão grande de metanol para óleo (60:1 v/v) foi escolhida. Sob estas condições de reação, o óleo é completamente dissolvido em metanol e uma única fase líquida é obtida. Assim, eliminando a resistência à transferência de massa interfásica, o sistema reacional mantém-se sob controle cinético. Além disso, CaO é conhecido por apresentar mesoporos em sua estrutura, ou seja, poros significativamente maiores (2-50 nm) que o diâmetro típico de uma molécula de triglicérido (5,8 nm), permitindo excluir do modelo as limitações difusionais internas [97, 100, 103].

O modelo de Eley-Rideal foi utilizado para descrever o mecanismo da cinética. Segundo o modelo, a reação de superfície somente acontece entre uma espécie adsorvida e uma não adsorvida. No caso em estudo, a adsorção de metanol em sítios ativos do CaO forma aniões metóxido que permanecem fortemente adsorvidos na superfície devido às interações dos pares iônicos e, segundo a literatura, a reação com os grupos carboxílicos dos triglicéridos acontece na superfície do catalisador em três etapas conforme já descrito na seção 2.2.2 [99, 101, 103]. Entretanto, o mecanismo em três passos ocorre facilmente em fase homogênea, em que as moléculas têm movimentos relativamente livres. Com catalisadores heterogêneos e, especialmente, com os iões metóxido fortemente adsorvidos, a liberdade de movimentos deixa de existir. Tendo isso em vista, um mecanismo no qual a reação ocorre em simultâneo (ou quase) nos três grupos carboxílicos do triglicérido é considerado no modelo cinético proposto neste trabalho. A descrição detalhada do modelo encontra-se descrita no item 3.3.4.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Cascas naturais e catalisadores sem tratamento

As cascas de ovo, ostra e amêijoia nas formas naturais apresentam os padrões usuais de difração de raios X (XRD) de CaCO_3 (Figura 3.2a). As posições dos picos 2θ das amostras naturais correspondem à forma de calcita nas cascas de ovo e ostra e à forma de aragonita na casca de amêijoia. Calcita e aragonita são as duas formas cristalinas, ou polimorfos, mais comuns e estáveis do CaCO_3 [104]. Os padrões de DRX mostram um pico maior em $2\theta = 29,5^\circ$ para cascas de ovo e ostra (forma de

calcita) e em $2\theta = 26,3^\circ$ para casca de amêijoia (forma de aragonita), indicando que o CaCO_3 é o principal componente nos três casos. Os difratogramas obtidos para as amostras calcinadas mostram picos claros e nítidos que correspondem ao padrão de XRD de CaO (Figura 3.2b), concordando com os resultados relatados por Viriya-Empikul et al. [6] e Khemthong et al. [65].

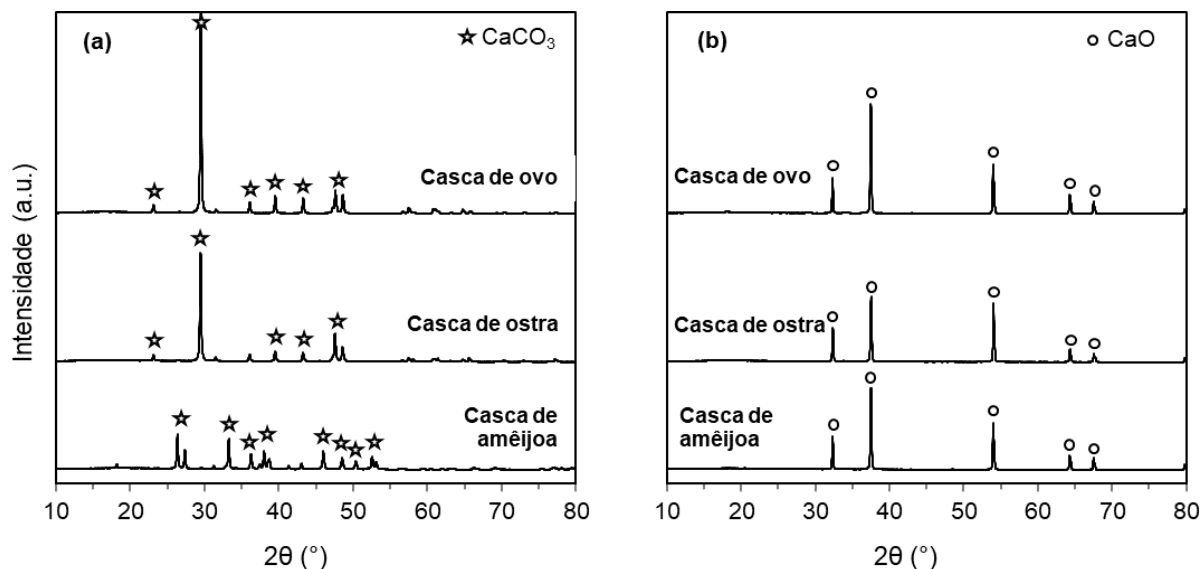


Figura 3.2. Difratogramas de raios X de (a) cascas naturais e (b) cascas calcinadas a 900°C por 4 h.

Os resultados das análises de TG/DSC das cascas naturais são mostrados na Figura 3.3.

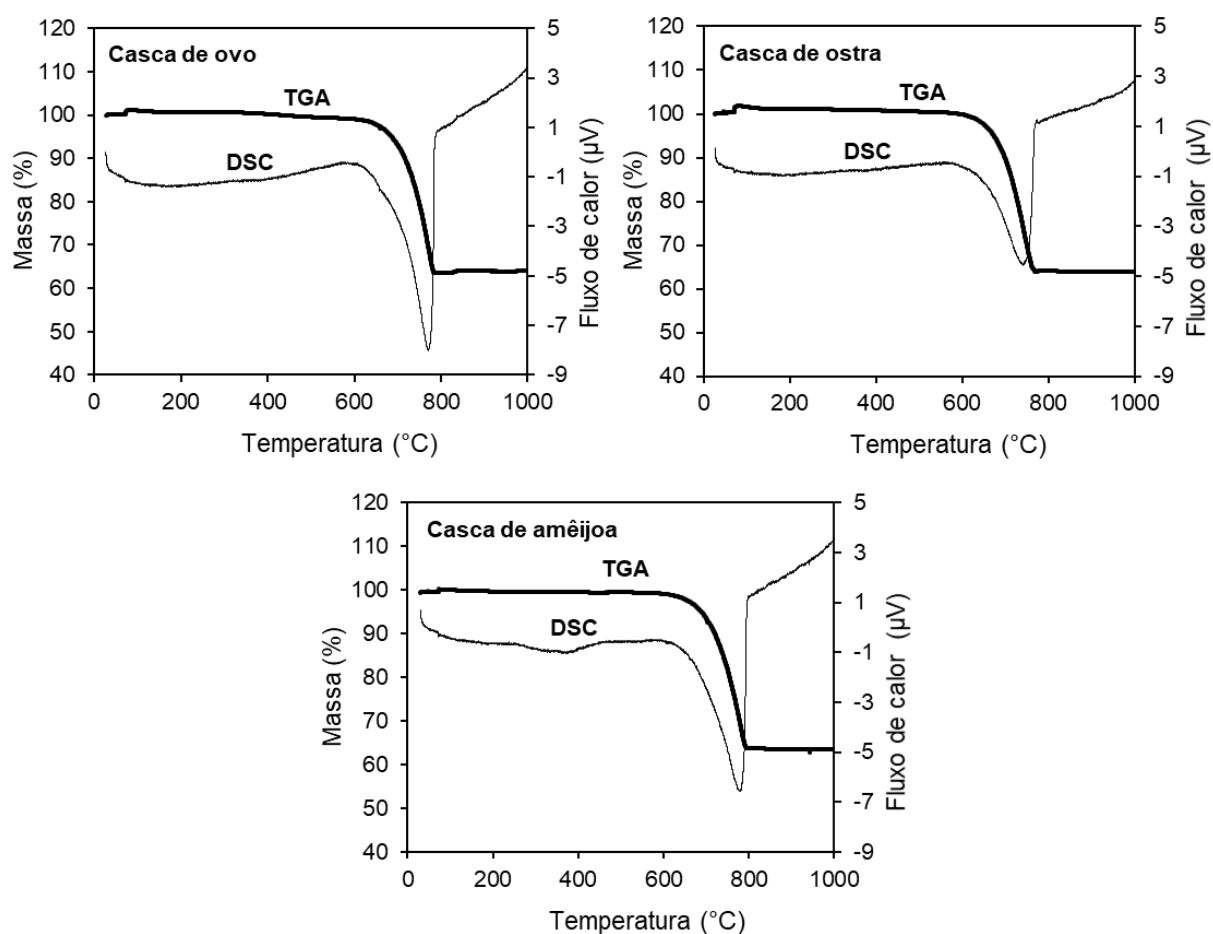


Figura 3.3. Termogramas TG/DSC das cascas naturais.

A perda de massa ocorrida na faixa de temperatura de 600-800 °C (Figura 3.3) corresponde à perda de CO₂, fenômeno que pode ser observado também através da curva de DSC na mesma faixa de temperatura, em que há variação no fluxo de energia provocada pela decomposição de CaCO₃ em CaO e CO₂ [46, 64]. A perda de massa total foi calculada em aproximadamente 35% nos três casos, indicando ser o CaCO₃ o principal componente das amostras, corroborando as análises de XRD. Os resultados das análises de XRD e TGA/DSC confirmaram também que as condições experimentais utilizadas nas calcinações (900 °C, 4 h) são adequadas para a decomposição total do CaCO₃ presente nas cascas de ovo, ostra e amêijoas.

Na Tabela 3.2, é possível encontrar os valores da área superficial BET (S_{BET}), volume poroso total e diâmetro médio dos poros calculados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂. A tabela traz ainda tamanho médio dos cristalitos e concentração de sítios básicos, obtidos através das análises de XRD e TPD, respectivamente. Para facilitar a análise comparativa entre caracterização e performance dos materiais na produção de biodiesel, as atividades catalíticas das amostras calcinadas foram igualmente tabeladas.

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas e atividade catalítica de catalisadores derivados de casca de resíduos calcinados a 900 °C por 4 h. Força básica expressa como a energia de ativação da dessorção de CO₂.

Catalisador	S_{BET} (m ² /g)	Vol. poroso total (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Tamanho dos cristalitos ^a (nm)	Sítios básicos			Atividade (mol/min.kg _{cat})
					Fraco ^b (%)	Forte ^c (%)	Total (μmol/g)	
ESC	1,4	0,0020	26	44	67,8	32,2	155	18,9
CSC	1,6	0,0031	9	44	77,8	22,2	124	19,7
OSC	3,1	0,0084	10	41	55,6	44,4	94	22,4

^a Valor médio calculado a partir dos dados da análise de XRD.

^b 50-70 kcal/mol; ^c 160-230 kcal/mol.

Todas as amostras exibem baixos valores de S_{BET} e diâmetro médio dos poros, calculados pelo método BJH, na faixa de 9-26 nm. De acordo com a classificação da IUPAC, poros com tamanhos entre 2 e 50 nm são considerados mesoporos. De posse desta informação e observando o perfil das isotermas e a formação de histereses (Figura 3.4), dir-se-ia que são isotermas tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. Estes resultados e análise seriam similares aos reportados por Yoosyk et al. [105] para CaO comercial e tratado. No entanto, o patamar correspondente a condensação do N₂ em mesoporos não é claramente visível na Figura 3.4. Com diâmetros de poros muito grandes (próximos a 50 nm), poder-se-ia dizer que o patamar ocorre próximo da pressão relativa igual 1, e por essa razão não aparecem nas isotermas. Porém, como o método BJH apontou a presença de poros com diâmetro médio até 26 nm, uma outra análise seria possível: considerar que as isotermas sejam do tipo II, típica de materiais não porosos, e que as histereses tenham ocorrido devido a condensação em poros intercristalitos. Esta análise estaria de acordo com a apresentada por Viriya-Empikul et al. [6] para CaO comercial e derivado de casca de ovo.

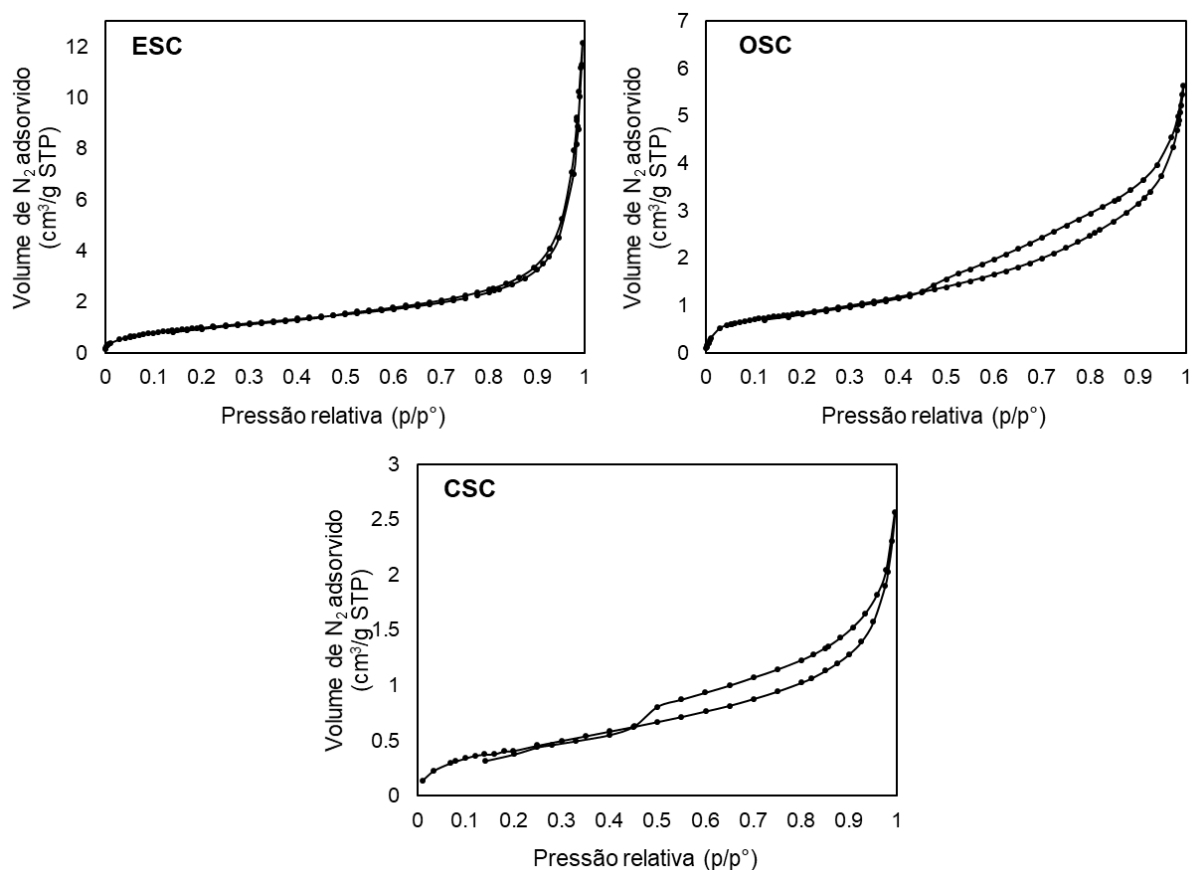


Figura 3.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das cascas calcinadas. ESC - casca de ovo; OSC - casca de ostra; CSC - casca de amêijoia.

O número total de sítios ativos básicos foi obtido pela integração dos perfis de TPD- CO_2 , sendo constatada a ordem $ESC > CSC > OSC$ (Tabela 3.2). Com relação à distribuição das forças básicas, tomando por referência a temperatura de dessorção conforme traz a literatura [6], todas as amostras de catalisadores possuem apenas sítios básicos fortes por exibirem picos em temperaturas acima de 550 °C. No entanto, analisando a desconvolução dos perfis de TPD- CO_2 (Figura 3.5) é possível verificar qualitativamente que se trata de uma dessorção de primeira ordem, ou seja, o pico máximo de dessorção aparece sempre à mesma temperatura, para qualquer cobertura relativa da superfície, variando apenas a sua intensidade [96]. Sendo assim, é possível distinguir dois conjuntos diferentes de sítios ativos: um primeiro conjunto correspondendo às bandas de desconvolução com valores máximos na faixa de temperatura de 710-750 °C e energias de ativação na faixa de 50-70 kcal/mol, que são nomeados neste trabalho como sítios “fracos”; e um segundo conjunto correspondendo a bandas de desconvolução com valores máximos na faixa de temperatura de 730-800 °C e energias de ativação na faixa de 160-230 kcal/mol, denominadas neste trabalho como sítios “fortes” (Figura 3.5). A integração das bandas de desconvolução forneceu as percentagens de locais básicos fracos e fortes (Tabela 3.2), sendo observado que a amostra de catalisador ESC possui maior concentração total de sítios básicos. Por outro lado, a amostra de catalisador OSC apresenta a menor concentração total de sítios básicos, mas simultaneamente a maior percentagem de sítios fortes.

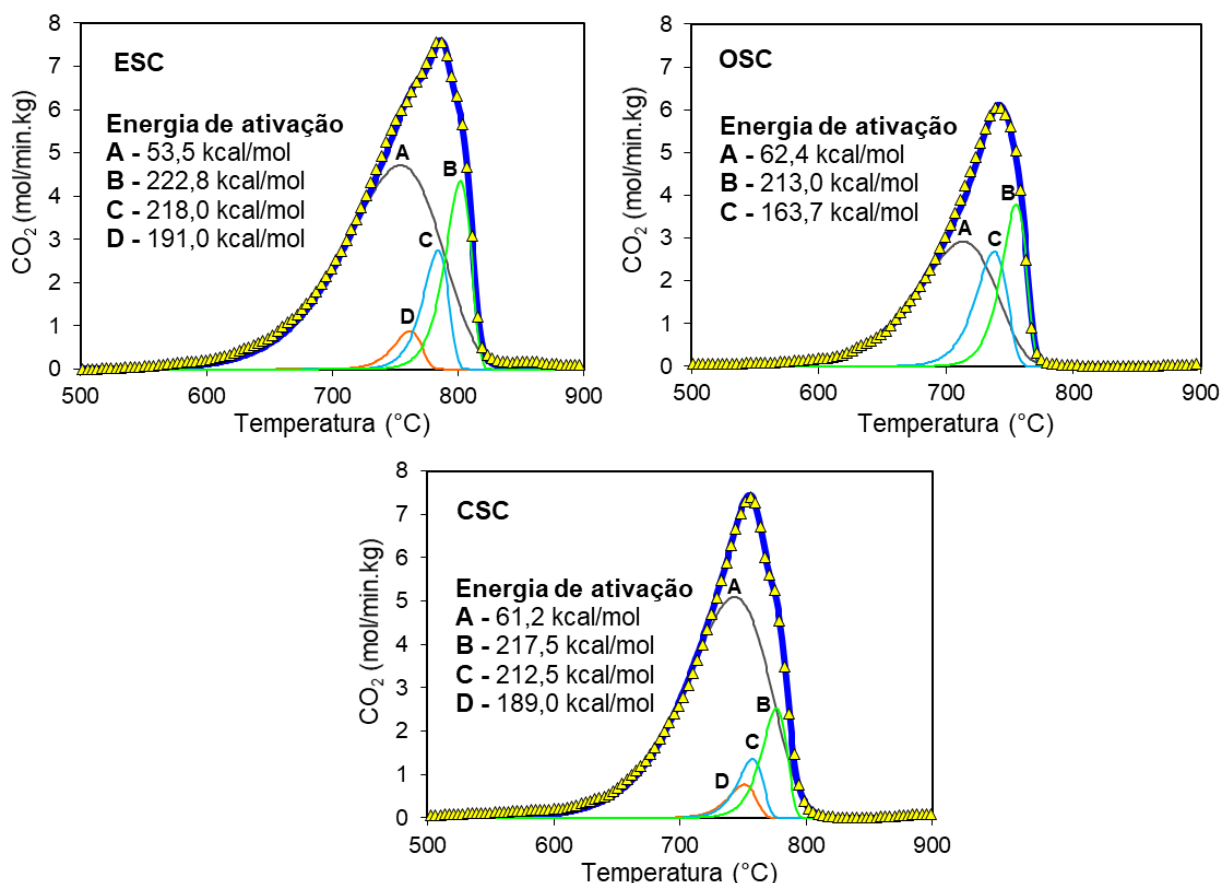


Figura 3.5. Perfis de TPD- CO_2 e curvas de desconvolução das cascas calcinadas. ESC - casca de ovo; OSC - casca de ostra; CSC - casca de amêijoia. As Energias de ativação de dessoração do CO_2 , correspondentes a cada curva de desconvolução, estão identificadas pelas letras A, B, C e D.

As atividades catalíticas dos materiais originais variam na ordem $\text{ESC} < \text{CSC} < \text{OSC}$, com um aumento de 23,8% da amostra ESC para a OSC (Tabela 3.2). Com relação à influência das propriedades dos materiais na atividade catalítica, nota-se que a amostra OSC, a qual exibe a menor concentração de sítios básicos e simultaneamente a maior área de superfície, é o catalisador mais ativo. Decorre da análise a conclusão que o efeito da área da superfície é muito maior que o da basicidade.

3.3.2 Técnica de irradiação de ultrassons

Amostras de casca de ovo (EULTx) foram submetidas à irradiação de ultrassons por diferentes períodos de tempo (1, 3, 5 e 7 h) antes da calcinação.

Os difratogramas de XRD de todas as amostras mostram o padrão característico de CaO com picos exibindo intensidades semelhantes. Os valores baixos de S_{BET} obtidos para as amostras EULTx (não mostrados), impossibilitaram a determinação de uma tendência específica. Dada a dificuldade de obter valores precisos e reprodutíveis do S_{BET} para baixas áreas de superfície, optou-se por correlacionar a atividade catalítica das amostras EULTx com o diâmetro médio das partículas obtido pela análise de DLS.

A Tabela 3.3 compara o tamanho médio das partículas, que varia de 67 a 115 nm, com o tamanho médios dos cristalitos, calculado a partir dos dados de DRX e da equação de Sherrer. Em todos os casos, observa-se que as partículas são muito maiores que os cristalitos de CaO, sugerindo que as

partículas de catalisador são na verdade agregados de cristalites. Por outro lado, embora o tamanho da partícula pareça ser afetado pelo tempo de irradiação de ultrassons, o tamanho do cristalite permanece praticamente inalterado. Esta última observação sugere que, embora o tratamento com ultrassons seja eficaz na redução do tamanho, ou desagregação, das partículas do catalisador (exceto EULT7), ele não produz energia suficiente para afetar o tamanho dos cristalites.

Tabela 3.3. Dados de caracterização das amostras de catalisador submetidas a tratamentos com ultrassons, comparados com os da amostra sem tratamento.

Catalisador	Diâmetro médio das partículas ^a (nm)	Diâmetro médio dos cristalites ^b (nm)
ESC	101	44
EULT1	94	42
EULT3	80	43
EULT5	67	43
EULT7	115	46

^aCalculado a partir de dados da análise de DLS.

^bCalculado a partir de dados da análise de XRD.

A Figura 3.6 mostra os efeitos do tempo de irradiação sobre o tamanho das partículas e sobre a atividade catalítica, sendo esta última determinada a partir de ensaios de metanólise do óleo de soja. O diâmetro médio de partícula obtido para a amostra não tratada ESC é de 101 nm e diminui quando o tempo de irradiação aumenta até 5 h (Figura 3.6a). A amostra EULT5 apresentou o menor diâmetro médio de partícula (67 nm), um valor 34% menor que o da amostra ESC. No entanto, o diâmetro médio obtido para o EULT7 aumenta para 115 nm. Analisando a distribuição do tamanho das partículas (Figura 3.6b), nota-se a curva de EULT7 mais larga que as das demais amostras, sugerindo a formação de aglomerados e justificando o maior valor observado de diâmetro médio das partículas. De facto, é possível que 7 h de irradiação tenham produzido as menores partículas de casca de ovo. No entanto, após a calcinação, devido à exposição ao ar, as partículas muito pequenas de CaO são facilmente hidratadas pela humidade do ar em Ca(OH)₂, sendo este um material conhecido por formar agregados, e por essa razão, utilizado na preparação de cimento, por exemplo.

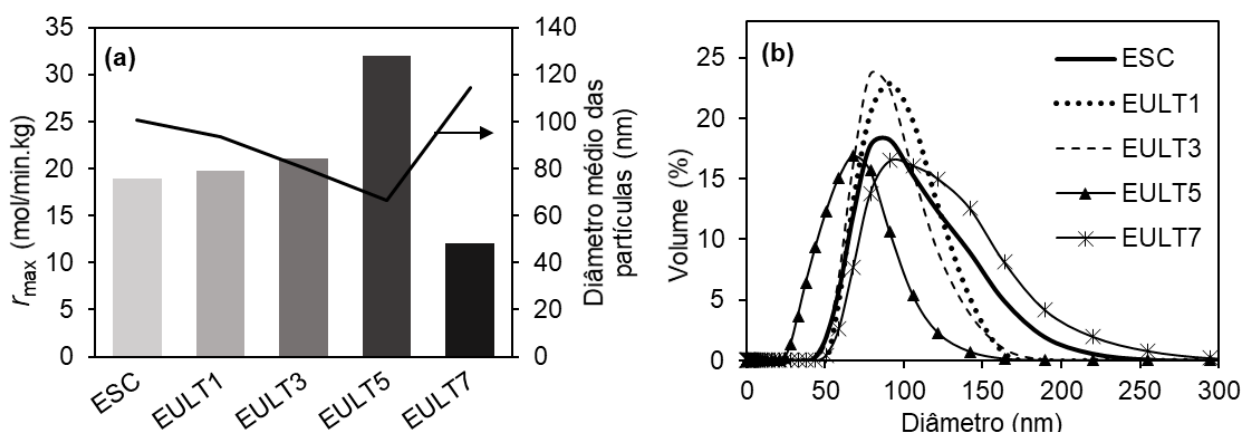


Figura 3.6. (a) Efeito do tempo de irradiação de ultrassons sobre a velocidade máxima de transesterificação e sobre o diâmetro médio das partículas de catalisadores derivados de casca de ovo. (b) Distribuição do tamanho de partículas. EULTx - cascas de ovos tratadas (x horas) antes da calcinação.

Quanto menor o tamanho de partícula das amostras de catalisador, maior a área superficial específica e, conseqüentemente, maior a atividade catalítica [106]. Os resultados obtidos para a atividade catalítica, expressos como a velocidade máxima (r_{max}) da reação de transesterificação (Figura 3.6a), mostram que EULT5 exibe o menor tamanho médio de partícula e é a amostra de catalisador mais ativa. Por outro lado, EULT7 apresenta o maior tamanho médio de partículas e é a amostra de catalisador menos ativa.

3.3.3 Ciclos de hidratação-desidratação-calcinação

Os catalisadores não tratados provenientes de casca de ostra (OSC) e amêijoia (CSC) foram submetidos a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação, produzindo as séries de amostras OHYD n e CHYD n , respectivamente. Na Tabela 3.4, encontram-se os resultados de caracterização dos catalisadores com e sem tratamento. Os dados mostram claramente que, ao contrário dos tratamentos ultrassônicos, a aplicação dos ciclos permite reduzir o tamanho dos cristalitos. Por outro lado, todas as amostras de catalisador exibem diâmetros de poros médios da mesma ordem de grandeza dos cristalitos, com exceção de CHYD5. Esta constatação sugere que as partículas do catalisador são grandes agregados de cristalitos.

Tabela 3.4. Dados de caracterização das amostras de catalisador submetidas ao tratamento com hidratação, comparadas com as amostras sem tratamento correspondentes.

Catalisador	S_{BET}^a (m ² /g)	Volume poroso total ^a (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros ^a (nm)	Diâmetro médio dos cristalitos ^b (nm)
OSC	3,1	0,008	10	42
OHYD1	18,9	0,161	34	29
OHYD2	27,3	0,209	31	27
OHYD3	21,6	0,189	35	28
OHYD4	14,3	0,130	36	26
CSC	1,6	0,004	9	44
CHYD1	14,8	0,121	32	29
CHYD2	12,1	0,084	28	-
CHYD3	18,7	0,123	26	28
CHYD4	16,6	0,095	23	26
CHYD5	6,9	0,012	7	25

^aCalculado a partir de dados da análise de adsorção/dessorção de N₂.

^bCalculado a partir de dados das análises de XRD.

As amostras das séries OHYD n e CHYD n foram analisadas por TGA/DSC, todas apresentando perfis semelhantes ao que pode ser visto na Figura 3.7. Os resultados das demais amostras encontram-se nas Figuras B.1 e B.2 do ANEXO B. Na faixa de 300-400 °C e 500-600 °C, as perdas de peso correspondem à decomposição de Ca(OH)₂ e CaCO₃, respectivamente. Como já referido no item 2.2.4, as partículas de CaO quando em contato com a umidade ficam cobertas por uma camada de Ca(OH)₂, que por sua vez pode absorver o CO₂ atmosférico e formar pequenos cristalitos de CaCO₃. Hidróxido e carbonato de cálcio têm atividades catalíticas desprezáveis na reação de transesterificação [36, 43,

107]. Portanto, uma vez que as amostras foram previamente calcinadas a 900 °C e analisadas sob fluxo de argon, é razoável concluir que a presença observada de Ca(OH)_2 e CaCO_3 é devida à exposição das amostras ao ar entre estes dois procedimentos. Em outras palavras, os catalisadores de CaO podem ser desativados parcial e rapidamente pela humidade e CO_2 presentes no ar.

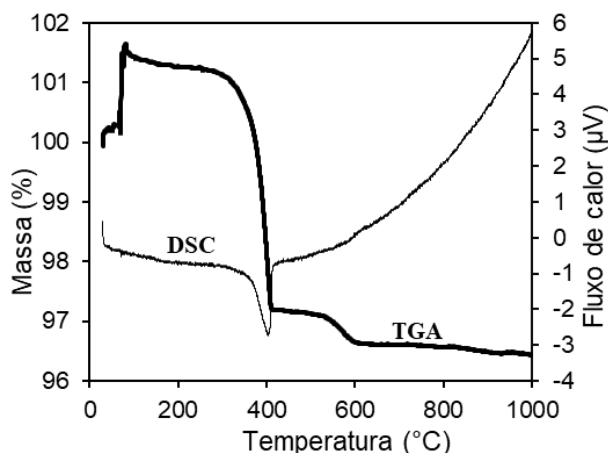


Figura 3.7. Termograma TGA/DSC de catalisador derivado de casca de ostra submetido a 1 ciclo de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD1).

A fim de confirmar a baixa atividade catalítica da camada de Ca(OH)_2 , um teste catalítico foi realizado com a amostra OHYD2-HYD (OHYD2 não submetida ao passo final de calcinação do segundo ciclo). Embora esta amostra de catalisador exiba alguma atividade, foi encontrado uma taxa máxima de conversão de 0,000244 mol/min.kg, um valor com cinco ordens de grandeza abaixo dos valores encontrados para as amostras calcinadas (Tabela 3.2).

Em ambas as séries, OHYD n e CHYD n , a fração de perda de massa correspondente à decomposição de CaCO_3 aumenta enquanto a correspondente a Ca(OH)_2 diminui. Esta observação sugere o aumento da acessibilidade da superfície do CaO à humidade do ar e ao CO_2 , ao longo da série. Ou seja, enquanto para a amostra CHYD4 a perda de massa devido à decomposição de CaCO_3 corresponde a 36% da perda de massa total, para a amostra CHYD5 corresponde a 65%, o que poderia explicar as reduções substanciais no volume de poros e tamanho médios de poros observadas na Tabela 3.4.

A atividade das amostras de catalisador também foi determinada através da metanólise do óleo de soja em reator batelada. Como mostrado na Figura 3.8, a tendência geral observada para S_{BET} está de acordo com a tendência geral da atividade, em ambas as séries OHYD n e CHYD n . A maior mudança positiva ocorreu no primeiro ciclo nas duas séries de catalisadores. Para a série OHYD n , o melhor resultado foi obtido no segundo ciclo de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD2): o valor da área de superfície BET (27,3 m^2/g) obtido para o OHYD2 é quase 9 vezes maior do que o da amostra OSC (3,1 m^2/g), e sua atividade (r_{max}) é 2,5 vezes maior. Para a série CHYD n , o melhor resultado foi alcançado no terceiro ciclo: o valor da área de superfície BET de CHYD3 (18,7 m^2/g) é quase 12 vezes maior comparado ao valor de CSC (1,6 m^2/g), e sua atividade é quase o dobro.

Materiais derivados de casca de ostra mostram uma melhor resposta aos tratamentos de hidratação-desidratação-calcinação do que os obtidos a partir de cascas de amêijoia. Esta diferença é

provavelmente justificada pela diferença nas estruturas cristalinas e no teor de CaCO_3 das cascas naturais [56, 57].

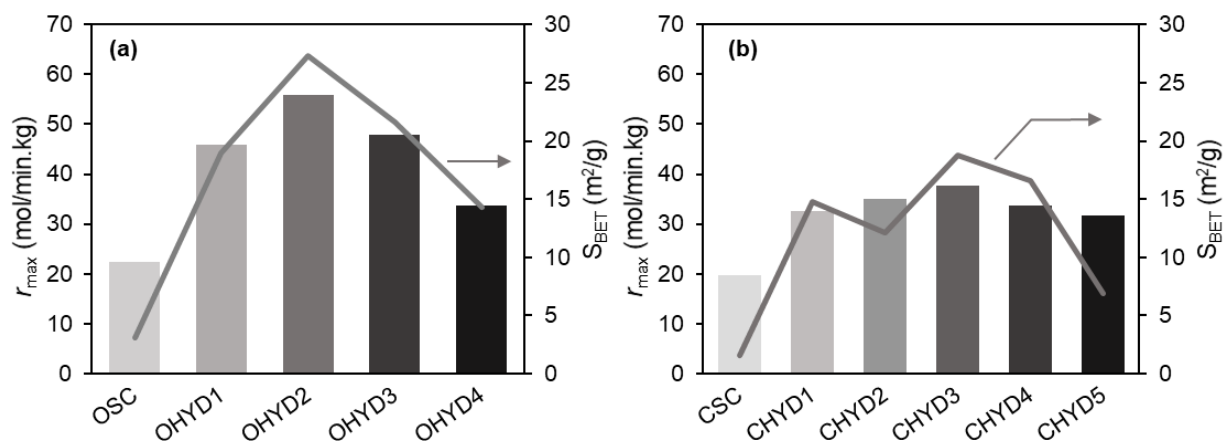


Figura 3.8. Efeito dos ciclos de hidratação-desidratação-calcinação sobre a velocidade máxima de transesterificação e sobre a área superficial BET dos catalisadores. (a) Catalisadores derivados de casca de ostra. (b) Catalisadores derivadas de cascas de amêijoia.

3.3.4 Estudo cinético

A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol é descrita pela Equação 3.3:



Uma vez que a reação está sendo realizada com um largo excesso de metanol, sua concentração pode ser tida como constante e a reação pode ser considerada irreversível. Diferentemente da literatura já exposta no item 2.2.2, propõe-se aqui, utilizando o modelo de Eley-Rideal, que uma molécula de triglicérideo se aproxima da superfície de CaO completamente coberta com aniões metóxidos (Figura 3.9) de tal forma que os três grupos carboxílicos “pousam” sobre o oxigênio dos metóxidos, sofrendo metanólise (quase) simultaneamente. Dada a grande polaridade da superfície das cristalites, ainda aumentada devido a presença de aniões metóxido, é expectável que as cadeias alifáticas, apolares, dos triglicéridos, tenham tendência a orientar-se de forma a maximizarem o afastamento da superfície.

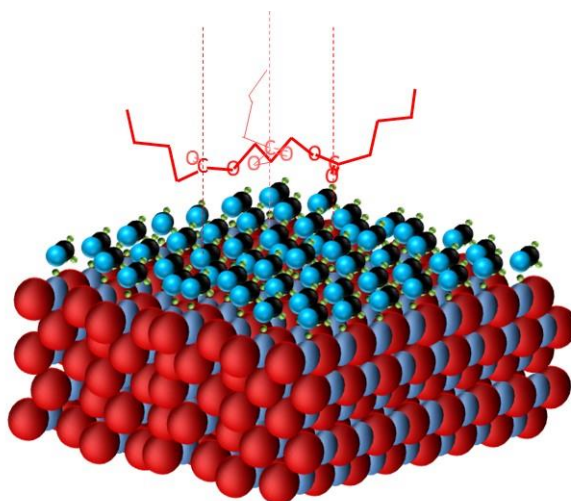


Figura 3.9. Representação esquemática da aproximação de uma molécula de triglicérido à superfície de um cristalite de CaO coberto por aniões metóxido.

Por simplificação, assume-se que apenas metanol (M) e glicerol (G) são adsorvidos nos sítios ativos básicos (S) do catalisador CaO (Equações 3.4 e 3.6). Segundo as considerações citadas acima, a conversão de triglicéridos (T) em FAMES (F) acontece em uma única etapa (Equação 3.5).



A reação de superfície é considerada como etapa determinante da velocidade (Equação 3), que, através da dedução exposta no ANEXO C, dá origem a lei da velocidade da Equação 3.7.

$$r = \frac{k K_M^3 C_M^3 C_T}{(1 + K_M C_M + K_G C_G)^3} \quad (3.7)$$

onde k é a constante de velocidade; K_M e K_G são as constantes de adsorção de metanol e glicerol, respetivamente; C_T , C_M e C_G são as concentrações de triglicéridos, metanol e glicerol, respetivamente.

Usando o balanço molar para um reator em batelada (Equação 3.8), a conversão de T pode ser calculada a partir da Equação 3.9.

$$r_T W = -N_{T0} \frac{dX}{dt} \quad (3.8)$$

$$\frac{dX}{dt} = -r_T \frac{W}{C_{T0} V} = k K_M^3 \frac{W}{V} \frac{C_{M0}^3 (1 - X)}{(1 + K_M C_{M0} + K_G C_{T0} X)^3} \quad (3.9)$$

onde C_{T0} e C_{M0} são as concentrações iniciais de triglicéridos e metanol, respetivamente. V é o volume total do meio reacional e X a conversão dos triglicéridos.

As curvas cinéticas obtidas para as três séries de amostras de catalisador são exibidas na Figura 3.10. A maioria dessas curvas exhibe um curto período de indução (formato em S). No entanto, este período de indução não pode ser atribuído a efeitos de transferência de massa externa, não apenas porque uma única fase líquida está presente, mas também porque o período de indução tem diferentes comprimentos para as curvas obtidas para diferentes amostras de catalisador, e está até mesmo ausente em algumas delas.

Uma possível explicação para os períodos de indução observados pode estar relacionada com o aumento progressivo da massa de catalisador ativo. É provável que uma camada de Ca(OH)_2 inativo seja formada devido à exposição do catalisador ao ar. A remoção dessa camada, e, portanto, a duração do período de indução dependeria da espessura da camada, a qual provavelmente está relacionada à humidade do ar e ao tempo de exposição (minutos ou mesmo segundos). O período de indução seria então devido ao aumento da massa ativa acessível do catalisador.

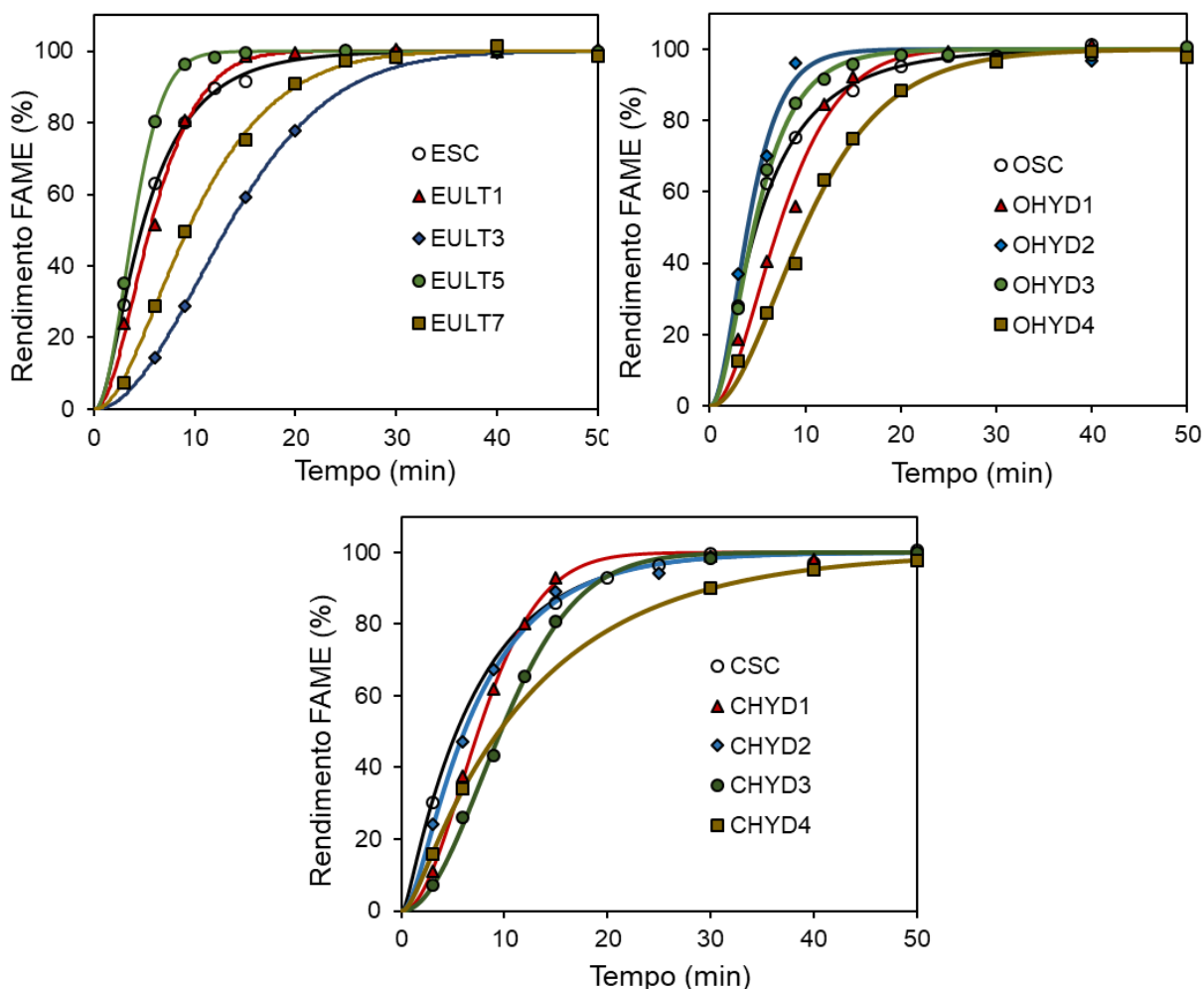


Figura 3.10. Metanólise do óleo de soja catalisada pelas três séries de catalisadores de CaO. Catalisadores derivados de casca de ovo: ESC e EULTx; Catalisadores derivados de casca de ostra: OSC e OHYDn; Catalisadores derivados de casca de amêijoia: CSC e CHYDn.

Para fins de modelagem, uma cinética de primeira ordem é assumida para o aumento da massa de catalisador ativo (Equação 3.10).

$$W = W_0(1 - e^{-k_a t}) \quad (3.10)$$

onde W é o peso real do catalisador ativo, W_0 é a massa de catalisador utilizada e k_a é a constante de ativação. O método de múltiplas regressões não-lineares do Microsoft Excel-Solver foi usado para estimar os quatro parâmetros do modelo (k , K_M , K_G , k_a). Como mostrado na Figura 3.10, os cálculos do modelo (linhas sólidas) têm, de um modo geral, uma boa concordância com os dados experimentais (símbolos). Os valores obtidos para as amostras de catalisador são mostrados na Tabela 3.5. Valores inferiores da constante de ativação (k_a) correspondem a períodos de indução mais longos. Em geral, parece haver uma correlação entre os valores de k_a e os da constante de adsorção de glicerol (K_G): valores baixos de k_a , ou seja, períodos de indução mais longos, geralmente correspondem a valores elevados de K_G , ou seja, inibição da reação mais forte pelo coproduto. Esta constatação sugere que a adsorção das moléculas de glicerol formadas é mais fácil em superfícies de CaO recentemente expostas, talvez devido à sua proximidade com os locais básicos, o que poderia dar-lhes alguma vantagem na competição com as moléculas de metanol.

A atividade dos catalisadores é determinada através da velocidade máxima de reação calculada a partir da inclinação máxima das curvas de rendimento de FAME. Os valores da atividade catalítica obtidos para as três séries EULTx, OHYDn e CHYDn (Tabela 3.5) são pelo menos uma ordem de magnitude acima dos valores de r_{\max} calculados a partir dos dados cinéticos reportados por Miladinović et al. [103].

Tabela 3.5. Metanólise do óleo de soja. Atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{\max}), e parâmetros do modelo.

Catalisador	r_{\max} (mol/min.kg_{cat})	k (L/g.min)	K_M (L/mol)	K_G (L/mol)	k_a (min)
ESC	18,9	1,2	0,6	82,2	0,368
EULT1	19,7	89,9	12,7	2100,1	0,003
EULT3	21,1	3,9	35,9	728,7	0,023
EULT5	32,0	4,2	3,4	0	0,116
EULT7	12,0	63,8	23,0	5000,6	0,001
OSC	22,4	1,6	1,2	249,2	0,398
OHYD1	46,0	163,5	75,9	12624,6	0,003
OHYD2	56,0	3,6	1,6	0	0,317
OHYD3	48,0	2,8	6,9	234,9	0,325
OHYD4	33,7	2,0	250,0	0	0,124
CSC	19,7	0,6	6,7	0	2,899
CHYD1	32,6	17,0	65,1	3590,0	0,014
CHYD2	34,9	1,2	299,8	0	0,755
CHYD3	37,7	7,2	350,0	1500,0	0,029
CHYD4	33,6	1,5	0,3	6,3	1,091
CHYD5	31,6	0,9	18,0	0	1,314

3.4 Conclusões

Cascas de ovo, ostra e amêijoia foram caracterizadas e empregadas como fontes renováveis de catalisadores de CaO. Tratamentos com irradiação de ultrassons e ciclos de hidratação-desidratação-calcinação foram testados para otimizar a atividade catalítica do material.

O efeito da área da superfície sobre a atividade do material é muito maior que o da basicidade. A casca de ostra calcinada apresentou maior área de superfície BET, maior volume poroso total e, apesar de apresentar a menor concentração total de sítios básicos, foi o material sem tratamento com melhor atividade catalítica.

O tratamento com irradiação de ultrassons foi eficiente para reduzir o diâmetro médio de partícula de CaO de casca de ovo em 34%. Com isso, a atividade catalítica aumentou cerca de 69%.

Três ciclos de hidratação-desidratação-calcinação com as cascas de amêijoia resultaram em uma área de superfície quase 12 vezes maior, comparado ao valor do catalisador não tratado, e uma atividade quase 2 vezes maior.

Alcançando o objetivo proposto neste capítulo, o melhor resultado foi obtido com o catalisador derivado de casca de ostra submetido a dois ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD2), o

qual exibiu uma área superficial quase 9 vezes maior e atividade quase 3 vezes maior com relação ao catalisador não tratado.

A maioria das curvas cinéticas obtidas mostra um curto período inicial de indução, o qual foi atribuído à remoção de uma camada inativa de Ca(OH)_2 formada devido à exposição do catalisador ao ar. Um modelo cinético, assumindo mecanismo de Eley-Rideal e uma ativação de catalisador de primeira ordem, foi proposto e validado, mostrando um bom ajuste aos dados experimentais obtidos.

O catalisador otimizado, OHYD2, foi empregado nos ensaios com membranas catalíticas poliméricas apresentados nos capítulos seguintes da tese.

4. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA:

Alteração no método de preparação das membranas; Aplicação do CaO otimizado e Estudo Cinético

4.1 Introdução e Objetivo

4.1.1 Membranas catalíticas de PVA para produção de biodiesel

No caso de membranas poliméricas catalíticas, a escolha do polímero permite uma afinação da concentração do reagente junto dos centros ativos do catalisador. Diversas literaturas vêm empregando o PVA na produção de membranas catalíticas para síntese de biodiesel. O PVA é um material sintético que forma estrutura polimérica densa. Solúvel em água e solventes orgânicos, o polímero apresenta alta hidrofilicidade, boa estabilidade química e boa resistência à tração e ao impacto.

Zhu et al. [11] prepararam membranas com blendas de poli(ácido estirenosulfônico) e PVA para produção de biodiesel a partir de óleo alimentar residual. Conversões de até 92% foram alcançadas em 480 min na reação de esterificação em reator batelada.

Valentim [14], empregando membranas de PVA em reator PCMR de contato para produzir biodiesel a partir de óleo de soja, alcançou uma conversão de triglicéridos de aproximadamente 96% com cerca de 70 horas de reação (Figura 4.1). O CaO obtido de casca de ovo foi utilizado como catalisador estando disperso na matriz polimérica, e HDI foi utilizado como agente reticulante. Diferentes cargas de CaO com relação a massa de polímero foram avaliadas (10, 12, 15, 20 e 25%), bem como diferentes graus de reticulação (4, 10, 11, 12 e 14%). Segundo os cálculos apresentados, em todas as membranas o coeficiente de permeabilidade do glicerol foi superior ao coeficiente de permeabilidade do FAME em uma ou mais ordens de grandeza, o que corrobora a separação efetiva do glicerol observada nas análises experimentais e a permeação (indesejada) de 3 a 4% dos ésteres para o lado do metanol/glicerol. Como pode ser visto na Figura 4.1, há também um longo período de indução na reação. A membrana com melhor performance foi preparada com carga de catalisador e grau de reticulação de 20% e 14%, respetivamente. Por essa razão, é utilizada como membrana de referência aos testes realizados no âmbito do presente capítulo.

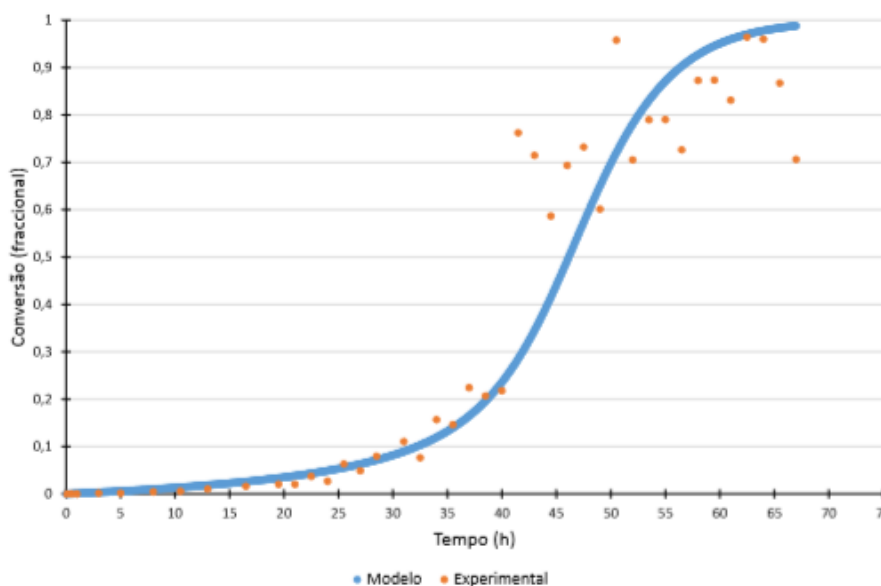


Figura 4.1. Perfil de conversão experimental e calculada pelo modelo cinético-difusional da reação de metanólise em reator PCMR com membrana de PVA (20% de carga de catalisador, reticulação de 14%) [14].

4.1.2 Produção de membranas compósitas de PVA/CaO

O método de produção de membrana de PVA/CaO, apresentado por Valentim [14] e utilizado até então pelo grupo no qual o presente trabalho está inserido, segue os seguintes passos:

1. Regar placa de Petri com 3-cloropropiltrimetoxisilano e deixar em estufa a 80 °C durante 2 h 30 min;
2. Preparar solução com 3,3 g de PVA (6% m/m) e mistura de solventes orgânicos DMF e Dimetilsulfóxido (DMSO) na proporção 1:1 (m/m). Manter solução sob agitação magnética por 2 h a 80 °C;
3. Adicionar catalisador CaO (ESC - casca de ovo calcinada sem tratamento) a 16,67 g da solução preparada no item 2;
4. Deixar solução sob agitação mecânica e a uma temperatura de 50 °C;
5. Colocar solução 30 min em banho de ultrassons para remover possíveis bolhas de ar;
6. Agitar durante 2 h 30 min (300 rpm; 50 °C);
7. Transferir o conteúdo do erlenmeyer para uma placa de Petri e deixar por 20 min em banho refrigerado a -4 °C;
8. Retirar a placa do banho refrigerado, submergir a membrana de PVA em metanol e descolar da placa de Petri;
9. Após totalmente solta, fazer várias lavagens (entre 5 a 6) com aproximadamente 25 mL de uma solução de DMF e DMSO 1:1 (m/m);
10. Submergir a membrana em solução previamente preparada e refrigerada de DMF e DMSO 1:1 (m/m) e a quantidade pretendida de reticulante. Deixar repousar durante a noite;

11. Submergir a membrana em metanol (inversão de fases), trocando o metanol 3 vezes de hora a hora e a cada 24 h até sua utilização (tempo não estabelecido).

Observou-se uma baixa reprodutibilidade do método devido a etapas críticas, especialmente a número 8. A solução de PVA na presença de catalisador provoca certa aderência da membrana à placa de Petri. O uso do reagente 3-cloropropiltrimetoxisilano no passo 1 tinha como objetivo alterar as propriedades do vidro, bloqueando o grupo silanol e permitindo ancoragem de outros grupos funcionais. A técnica, no entanto, não obteve bons resultados. Por essa razão, e pela fragilidade da membrana, há dificuldade em descolá-la na sua totalidade sem causar danos a mesma. Superada essa etapa, a fragilidade da membrana continuava sendo observada durante reação, pois eventuais rompimentos foram reportados.

Para além disso, observou-se uma grande perda de catalisador nas etapas de lavagem e inversão de fases (9 e 11). Já no âmbito do presente trabalho, um teste preliminar foi realizado para quantificar a perda de catalisador. Em média, um total de 50% da massa de CaO empregada na preparação da membrana transferia-se para o montante de solventes utilizado nestas etapas.

Por fim, nas imagens de SEM do trabalho de Valentim, nota-se uma camada mais concentrada de catalisador em um dos lados da membrana, o que pode ter comprometido a permeabilidade dos componentes da reação. O facto da precipitação e solidificação do polímero se darem de forma lenta pode ter possibilitado que o catalisador, antes homogeneamente disperso na solução aquecida, tenha se depositado.

4.1.3 Objetivo

São propostas e avaliadas neste capítulo, alterações na preparação das membranas de PVA com relação à solução de solventes, ao método de precipitação do polímero e ao processo de inversão de fases. O objetivo é aumentar a reprodutibilidade do método de preparação, minimizar as perdas de catalisador e melhorar a dispersão de CaO ao longo da espessura da membrana. A redução do período de indução da reação é também um propósito da alteração do método.

Em uma segunda etapa, o catalisador otimizado no Capítulo 3 – CaO derivado de casca de ostra submetido a 2 ciclos de hidratação-desidratação-calcinação – é empregado a fim de aumentar a atividade catalítica da membrana de PVA.

O modelo cinético descrito por Valentim [14] é excessivamente simples. Portanto, ainda neste capítulo, um modelo mais completo é desenvolvido e validado a partir dos dados cinéticos obtidos.

4.2 Experimentos

4.2.1 Materiais

Cascas de ostras foram coletadas em restaurantes locais. Óleo de soja refinado foi adquirido em mercado local. Os demais reagentes estão listados e descritos na Tabela 4.1. O PVA foi previamente seco a 100 °C por 24 h em estufa à vácuo e os solventes DMF e DMSO permaneceram armazenados com peneiros moleculares ativos, procedimentos necessários para evitar a presença de água no sistema.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 4.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante
Acetona P.A.	C ₃ H ₆ O	Fisher Chemical
Ácido clorídrico (0,1 N)	HCl	Riedel-de Haën
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	Fluka
Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	Panreac
Dimetilsulfóxido (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	Carlo Erba Reagents
Etanol (96%)	C ₂ H ₆ O	Sigma-Aldrich
Éter etílico	C ₄ H ₁₀ O	Panreac
Glicerol (99,5%)	C ₃ H ₈ O ₃	Scharlau
Hidróxido de potássio	KOH	Pronolab
Hidróxido de sódio	NaOH	Akzo Nobel
Metanol	CH ₄ O	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Carlo Erba Reagents
Poli(álcool vinílico) (PVA) ≥ 99% hidrolisado, 89.000-98.000 g/mol	(C ₂ H ₄ O) _n	Sigma-Aldrich
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	Sigma-Aldrich

4.2.2 Catalisadores

Os catalisadores utilizados no estudo do presente capítulo são os codificados no Capítulo 3 como ESC e OHYD2, sendo o primeiro, casca de ovo calcinada, e o segundo, casca de ostra submetida a 2 ciclos de hidratação-desidratação-calcinação. As técnicas de obtenção estão descritas na seção 3.2.

4.2.3 Preparação das membranas (Novo método)

Constatada a fragilidade da membrana, no que chamaremos aqui de “antigo” método de preparação, a primeira alteração proposta foi na solução de solventes orgânicos. Diferentes razões volumétricas de DMF/DMSO foram testadas. A fração 80/20 foi a que resultou, por uma análise visual e alguns testes mecânicos simples, na membrana mais resistente fisicamente. Essa modificação acabou por alterar também tempo e temperatura de dissolução do PVA. O banho de ultrassons manteve-se no novo método, porém passou a ser realizado com aquecimento a 88-90 °C para evitar precipitação do PVA.

A solução passou a ser vertida em placa de teflon para reduzir a interação do PVA com os grupos silanol do vidro. A placa de teflon é posta sobre N₂ líquido (± -190 °C) antes da sua utilização e permanece após vertida a solução até que um filme esteja formado, o que acontece em poucos segundos. Com um rápido arrefecimento, causado pela maior diferença de temperatura, a precipitação das fases do polímero e sua solidificação acontecem mais rapidamente, possibilitando que as partículas de CaO fiquem mais uniformemente dispersas ao longo da espessura da membrana.

Uma camada protetora de PVA é agora pincelada sobre a camada catalítica da membrana para melhorar a retenção de catalisador. O processo de inversão de fases foi reduzido para 2 h com troca de metanol a cada 30 min. Ao fim deste tempo, a membrana é imersa em glicerol onde permanece por 24 h e após, é mantida em metanol seco, sendo utilizada ao fim de 48 h. O glicerol foi utilizado no

método como agente plastificante, ou espaçador, com a intenção de reduzir o período de indução da reação. O inchaço de polímeros densos leva a um aumento no volume livre, permitindo o transporte de mais líquido, especialmente de moléculas maiores, como as de triglicéridos.

Dessa forma, o novo método de preparação de membrana de PVA segue as seguintes etapas:

1. Preparar solução de 6% m/m de PVA (1 g) com 12,3 mL de DMF e 3 mL de DMSO em um erlenmeyer;
2. Aquecer solução e manter sob agitação magnética por 15 min após temperatura da placa alcançar 110 °C, ou até dissolução total do polímero;
3. Em banho aquecido (88-90 °C), manter solução sob irradiação de ultrassons de 20 a 30 min;
4. Voltar a agitar mantendo a temperatura da placa em 90 °C, e adicionar o catalisador. Deixar sob agitação por 10 min;
5. Entornar a solução (90 °C) sobre a placa de teflon resfriada e na presença de N₂ líquido. Aguardar formação de filme (alguns instantes) cuidando nivelamento;
6. Manter sob refrigeração (\pm -15 °C) em caixa com humidade controlada por 2 h;
7. Preparar camada protetora: solução com 0,5 g de PVA + 6,2 mL DMF + 1,5 mL DMSO sob agitação magnética a 110 °C;
8. Retirar caixa com membrana da refrigeração, porém só a abrir quando a temperatura estiver próxima da temperatura ambiente, e então, descolar membrana da placa de teflon e virá-la, garantindo que a camada catalítica fique exposta;
9. Pincelar camada protetora aquecida sobre camada catalítica da membrana com ajuda de um pincel. Manter sob refrigeração (\pm -15 °C) por 2 h;
10. Imergir a membrana em solução previamente preparada e refrigerada de DMF e DMSO 80:20 (v/v) com a quantidade pretendida de reticulante HDI (cálculo na seção 4.2.3.1) e mantê-la imersa por pelo menos 12 horas;
11. Imergir a membrana reticulada em metanol seco trocando o solvente a cada 30 min durante 2 h (inversão de fases);
12. Imergir a membrana em glicerol e mantê-la imersa por 24 h;
13. Imergir a membrana em metanol seco e mantê-la imersa por aproximadamente 48 h, utilizando-a em seguida.

4.2.3.1 Reticulação com HDI

A reticulação será realizada com o composto HDI. Trata-se de um diisocianato alifático, onde os 2 grupos isocianatos ($-N=C=O$) encontram-se nas duas extremidades da cadeia. Sendo assim, cada molécula de HDI reage com 2 grupos hidróxilos do PVA (Figura 4.2). O uso do HDI surgiu da necessidade de realizar a reticulação em condições anidras, uma vez que a água em contato com o CaO causa a desativação do catalisador.

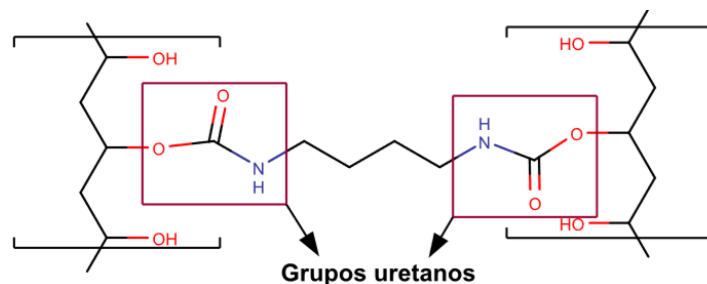


Figura 4.2. Duas redes de PVA reticuladas com uma molécula de HDI [14].

A partir da massa de PVA utilizada na preparação da membrana (m_{AV}) e do grau de reticulação pretendido ($\%Reticulação$), calcula-se o número de moles de HDI (n_{HDI}), através da Equação 4.1, e o volume de HDI (V_{HDI}) que deve ser utilizado através da Equação 4.2.

$$n_{HDI} = \frac{n_{AV} \times \%Reticulação}{2} = \frac{m_{AV} \times \%Reticulação}{2 \times MM_{AV}} \quad (4.1)$$

$$V_{HDI} = \frac{n_{HDI} \times MM_{HDI} \times Pureza_{HDI}}{\rho_{HDI}} \quad (4.2)$$

n_{AV} = número de moles de álcool vinílico

MM_{AV} = massa molar do álcool vinílico (44 g/mol)

MM_{HDI} = massa molar do HDI (168,2 g/mol)

$Pureza_{HDI}$ = Grau de pureza do HDI ($\geq 98\%$)

ρ_{HDI} = densidade do HDI (1,05 g/cm³)

Neste capítulo, o grau de reticulação pretendido é de 14%. Realizando os cálculos para membrana de 1 g de PVA, encontra-se um volume necessário de HDI igual a 250 μ L.

4.2.3.2 Codificação das membranas

Ao longo deste documento, a seguinte codificação é utilizada para as membranas produzidas com PVA e reticuladas com HDI:

PVAXxCatalisadorHDIyy

xx: carga de catalisador com relação a carga polimérica (% m/m)

Catalisador: codificação do catalisador utilizado (códigos estabelecidos no Capítulo 3)

yy: grau de reticulação com HDI

Para os estudos propostos neste capítulo, foram produzidas duas membranas (Tabela 4.2): uma com o catalisador que vinha sendo empregado (ESC) e outra com o catalisador otimizado apresentado no Capítulo 3 da tese (OHYD2).

Tabela 4.2. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 4.

Membrana	PVA	Catalisador	Massa de Catalisador ^a	Volume de Reticulante ^b
PVA20ESCHDI14	1,0 g	ESC	0,2009 g	250 μ L
PVA20OHYD2HDI14	1,0 g	OHYD2	0,2004 g	250 μ L

^aMassa de catalisador calculada de modo a obter carga de 20%.

^bVolume de HDI calculado de modo a obter reticulação de 14%.

4.2.4 Caracterização das membranas

As membranas catalíticas foram caracterizadas pela medição de espessura, diâmetro e massa, determinação do grau de inchamento (*swelling*) e do balanço hidrofílico-hidrofóbico através da medição do ângulo de contato. Ainda foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

4.2.4.1 Espessura, diâmetro e massa

A espessura das membranas foi medida usando um micrômetro de precisão de 0,01 mm (Mitutoyo Corporation). Em uma mesma membrana foram realizadas 5 medições e a média aritmética foi utilizada como resultado final. Diâmetro e massa foram medidos com auxílio de régua milimétrica e balança analítica de três casas decimais.

Todas as medições foram feitas ao final das 48 h de imersão em metanol previstas na última etapa de preparação das membranas (Seção 4.2.3).

4.2.4.2 SEM

Imagens de alta ampliação e resolução são obtidas através da análise de SEM, possibilitando caracterizar as membranas quanto a sua morfologia. As análises foram realizadas no laboratório MicroLab do Instituto Técnico Superior (equipamento JEOL, FEG-SEM 7001F). As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h e cobertas por uma fina camada condutora de ouro.

4.2.4.3 *Swelling*

As experiências para determinação do grau de inchamento (do inglês *swelling*) foram realizadas por imersão de amostras da membrana, em triplicata, em solventes apropriados (água, metanol, glicerol ou óleo de soja) a temperatura ambiente durante 24 h, tempo suficiente para que o equilíbrio de sorção seja alcançado. O excesso de solvente na superfície das amostras foi removido com papel absorvente. Foram então, pesadas ($m_{inchada}$), secas em estufa a vácuo durante 36 h a 100 °C, e novamente pesadas (m_{seca}). A Equação 4.3 é utilizada para o cálculo do grau de inchamento.

$$Swelling (\%) = \frac{m_{inchada} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (4.3)$$

4.2.4.4 Ângulo de contato

O estudo da hidrofília foi realizado pela medição dos ângulos de contato formados entre uma gota de água deionizada e a superfície da membrana. As medições foram feitas por meio de um goniômetro (KSVCAM100), e o software CAM100 110057 foi programado para recolher 50 imagens sequenciais com 1 s de intervalo. Tais parâmetros foram determinados a partir de testes preliminares. Ao menos duas medições foram feitas em cada superfície (camadas catalítica e separativa) da membrana. As amostras foram deixadas a temperatura ambiente em dessecador por 48 h, sob uma superfície plana para garantir que as superfícies da membrana estivessem igualmente planas para as análises.

4.2.4.5 FTIR-ATR

A identificação de grupos funcionais e de ligações químicas presentes na amostra foi realizada através de espectros FTIR, os quais foram obtidos com o espectrofotômetro Perkin-Elmer, FT-IR Spectrum 1000. Os espectros, obtidos na gama 4000-600 cm^{-1} , têm resolução de 0,5 cm^{-1} . A preparação das amostras consistiu na redução de tamanho com auxílio de um almofariz na presença de N_2 líquido e secagem em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h. A técnica de amostragem ATR (*Attenuated Total Reflectance*) foi utilizada em conjunto com o espectrofotômetro, permitindo que as amostras sejam examinadas diretamente no estado sólido sem preparação adicional.

Os dados, obtidos em transmitância, foram convertidos para absorvância e normalizados. Posto que os espectros são resultados de várias interações, foi aplicada a desconvolução com curvas de Gauss para identificar o peso de algumas interações individuais.

4.2.4.6 Reprodutibilidade do método de preparação e perda de catalisador

A baixa reprodutibilidade constatada no antigo método de preparação de membranas se deve a fragilidade da mesma, sendo comum a perda total da membrana devido a rompimentos. Assim, a reprodutibilidade do novo método foi avaliada de forma qualitativa através da observação da integridade da membrana até o fim do processo.

A perda de massa de catalisador foi quantificada através da queima dos solventes resultantes da etapa de lavagem e das etapas de imersão em glicerol e metanol. Levando a queima até 900 °C (2 °C/min), em mufla com exaustão adequada, garante-se que ao final remanesça somente o material inorgânico. Uma balança analítica de quatro casas decimais foi utilizada para as pesagens.

4.2.5 Caracterização do óleo de soja

4.2.5.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez do óleo de soja utilizado ao longo de todo o trabalho, teve por base a norma portuguesa NP-903 (1987) elaborada para óleos e gorduras. No caso em questão, a acidez compromete a performance catalítica, uma vez que os ácidos gordos podem ocupar sítios básicos ativos do CaO, diminuindo sua atividade.

A determinação da acidez implica na quantificação de ácidos gordos livres presentes através da sua neutralização. Dois gramas de óleo são dissolvidos em solução de éter etílico (25 mL) e álcool etílico (25 mL). Procedeu-se a titulação da mistura com solução de hidróxido de potássio (0,1 N) com fenolftaleína como indicador. A padronização da solução de KOH foi realizada utilizando-a como titulante de 10 mL de ácido clorídrico padrão (0,1 N).

O cálculo da normalidade da solução padrão de KOH utiliza a Equação 4.4.

$$N_{\text{KOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}} \quad (4.4)$$

onde N_{KOH} e N_{HCl} são as normalidades das soluções de KOH e HCl, respetivamente, e V_{KOH} e V_{HCl} são os volumes. O índice de acidez é dado pela Equação 4.5.

$$I = \frac{V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 56,11}{m} \quad (4.5)$$

onde 56,11 corresponde à massa equivalente de KOH (g/eq), m à massa da amostra de óleo e I ao índice de acidez (mgKOH/g).

4.2.6 Sistema e ensaios em reator de membrana

4.2.6.1 Montagem do sistema

Realizaram-se ensaios catalíticos em sistema com reator de membrana idêntico ao ilustrado na Figura 4.3. O reator utilizado é constituído de duas câmaras iguais de aproximadamente 25 cm³ cada, e por duas placas perfuradas, as quais garantem o suporte da membrana polimérica e o contato desta com o meio reacional. Cada câmara é alimentada com uma das fases da reação (óleo de soja ou metanol), sendo a alimentação feita pela parte inferior do reator. A recirculação, tanto do óleo quanto do metanol, é garantida por duas bombas (Fluid Metering Inc., FMI RHV Lab Pump).

O metanol que sai do reator segue para o balão de destilação (*MeOH*), também designado balão de resíduos, pois é onde o glicerol formado acaba por acumular-se. O metanol é recuperado por destilação para o balão de alimentação do reator (*DISTILLATED MeOH*). Por outro lado, o balão carregado inicialmente com óleo (*OIL*) vai enriquecendo em FAME ao longo da reação. A separação de FAME e glicerol é garantida pelas propriedades seletivas da membrana.

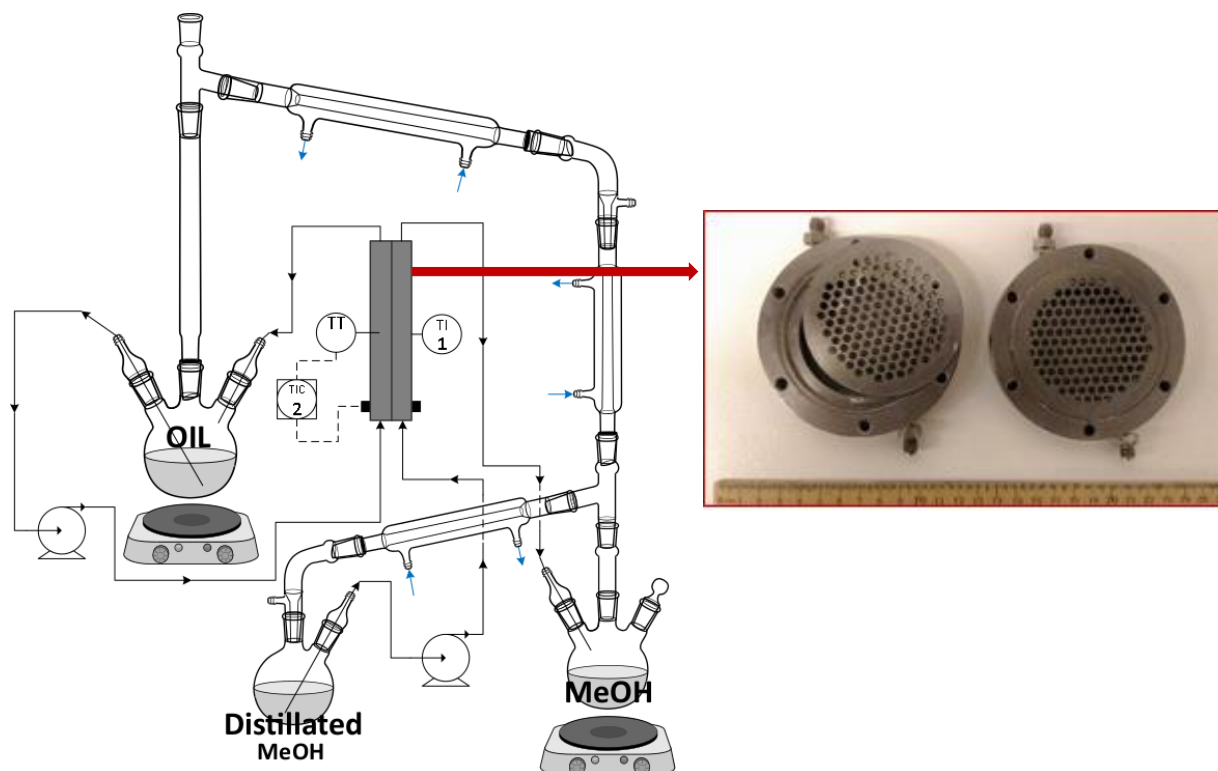


Figura 4.3. Sistema com reator de membrana polimérica do tipo contator. Adaptado de [14].

A temperatura no interior do reator é mantida a 58 °C através de um controlador com termopar introduzido na câmara do óleo. O aquecimento do balão do óleo (*OIL*) e do balão de destilação do metanol (*MeOH*) é efetuado por banhos de óleo de silicone, os quais são, por sua vez, aquecidos por

placas de aquecimento equipadas com controladores de temperatura e sondas Pt 100. Para garantir uma muito rápida destilação do metanol, em ambos os balões, os banhos de óleo são mantidos a 175 °C. Os balões são inicialmente preparados conforme segue:

Balão do óleo (*OIL*)

- 50 mL de óleo de soja;
- 15 mL de undecano (padrão);

Balão de destilação do metanol (*MeOH*)

- 50 mL de metanol seco;
- 1 mL de álcool benzílico (padrão);

Balão do metanol destilado (*DISTILLATED MeOH*)

- 50 mL de metanol seco.

4.2.6.2 Coleta e tratamento das amostras

As amostras (100 µL) foram coletadas no balão do óleo (*OIL*) e no balão de destilação do metanol (*MeOH*) ao longo das 70 h de reação. As análises descritas a seguir permitiram avaliar conversão de triglicéridos e permeação de FAME, glicerol e óleo não reagido.

FAME

Às amostras coletadas no balão do óleo são adicionadas 900 µL de acetona P.A., sendo posteriormente analisadas em triplicata em cromatógrafo gasoso KONIK HRGC 5000B equipado com uma coluna capilar BGB-1 (30 m X 0,25 mm X 0,25m) e um detetor de ionização de chama. A quantificação de FAME permeado para o balão de resíduos (*MeOH*) é também realizada através de análise em GC. Para as análises, H₂ foi utilizado como gás de arraste e as temperaturas do injetor (Split/Splitless) e do detetor foram, respectivamente, 200 °C e 340 °C. A razão do split foi fixada em 1:10 e o programa de temperatura do forno foi: temperatura inicial 100 °C (2 min), rampa de aquecimento de 30 °C/min até 280 °C (1 min).

Glicerol

As amostras do balão de destilação do metanol são submetidas à reação de acetilação do glicerol com anidrido acético, formando um triacetato. O procedimento é necessário para que se possa quantificar o glicerol através da cromatografia gasosa, dado que o composto apresenta alto ponto de ebulição (290 °C), e a essa temperatura também ocorre sua decomposição.

Assim, após coletadas, as amostras são expostas à corrente de N₂ (280 mL/min) removendo boa parte do metanol para que este não reaja com o anidrido acético, o qual é logo depois adicionado (800 µL). Após agitação em vortex, as amostras são mantidas em estufa a 80 °C por 3 h e por fim, analisadas no GC supracitado.

Permeação de óleo não reagido

Tendo sido observado certa permeação de FAME para o lado do metanol, foi preciso verificar se houve também permeação de óleo não reagido. Assim, ao final das 70 horas de reação, o volume remanescente no balão de resíduos é submetido à reação de transesterificação com metóxido de sódio

a 60 °C (banho de óleo de silicone), sob refluxo e agitação magnética. O metóxido de sódio é preparado com a dissolução de NaOH em metanol seco. Uma amostra (100 µL) é coletada ao final de 12 horas de reação e analisada em GC após adição de 900 µL de acetona P.A.

Havendo passagem de óleo no reator de membrana, haverá aumento da concentração de FAME com relação a amostra coletada na hora 70 e, através desta diferença, considerando a estequiometria da reação, é possível calcular o volume de óleo permeado.

4.2.6.3 Teste de lixiviação do catalisador

Apesar de pequena, há permeação do metanol através da membrana para a câmara do óleo durante a reação. O balão do óleo permanece com agitação e aquecimento a 175 °C, garantindo que o metanol permeado seja rapidamente recuperado através do sistema de destilação. Verificada a perda de catalisador durante a preparação da membrana, fez-se necessário avaliar a lixiviação do CaO na reação, uma vez que as partículas estão presentes em escala nanométrica e o anião metóxido, por apresentar forte interação com o metanol, pode ser “carregado” por este através da membrana.

Para tal, ao final de cada reação, a membrana e o óleo do balão são queimados em mufla com sistema de exaustão até 900 °C para garantir que ao final do procedimento remanescesse somente o material inorgânico. Uma balança analítica de quatro casas decimais foi utilizada para as pesagens.

Tendo sido verificada uma quantidade significativa de cálcio no lado do óleo, e por haver condições para que a reação continue acontecendo no balão, a atividade catalítica do material lixiviado foi analisada. Assim, em uma segunda reação com membrana PVA20OHYD2HDI14, a circulação de óleo pelo reator foi interrompida passado 28 h de reação. O balão passou a ser alimentado com metanol destilado à uma vazão reduzida. A alimentação com metanol faz-se necessária, pois a reação pode cessar após consumir o metanol existente comprometendo a avaliação da atividade do catalisador. A amostragem no balão de óleo continuou sendo feita por mais 10 h. A temperatura do banho foi mantida em 175°C.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Caracterização das membranas

4.3.1.1 Espessura, diâmetro e massa

As propriedades físicas das membranas com relação à espessura (média e desvio padrão), diâmetro e massa encontram-se expostas na Tabela 4.3. As medições foram feitas com as membranas inchadas em metanol seco.

Tabela 4.3. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.

Membrana	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
PVA20OHYD2HDI14	0,90 ± 0,04	66	3,89
PVA20ESCHDI14	0,99 ± 0,07	61	3,69

As membranas preparadas através do novo método exibiram valores na mesma ordem de grandeza para as três propriedades medidas, porém, a membrana preparada com o catalisador ESC apresentou uma espessura ligeiramente maior e diâmetro menor. Não era esperado observar diferenças significativas, posto que possuem a mesma carga de catalisador e o mesmo grau de reticulação. No entanto, é possível que a reticulação tenha ocorrido com alguma heterogeneidade, causando disparidades nas medidas.

Na Figura 4.4, a foto da membrana PVA20OHYD2HDI14 antes da reação.



Figura 4.4. Foto da membrana PVA20OHYD2HDI14 inchada em metanol.

4.3.1.2 SEM

As imagens da superfície catalítica e do corte lateral das membranas obtidas por microscopia eletrônica podem ser vistas nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8.

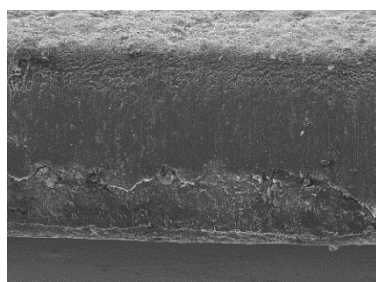


Figura 4.5. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA20ESCHDI14.

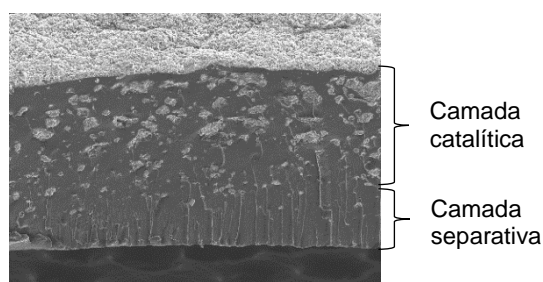


Figura 4.6. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA20OHYD2HDI14.

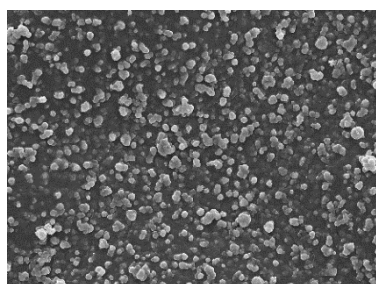


Figura 4.7. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA20ESCHDI14.

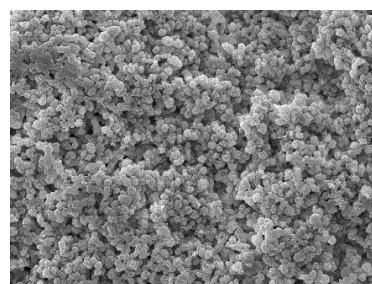


Figura 4.8. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA20OHYD2HDI14.

Nas imagens com corte lateral, onde a camada catalítica está posicionada na parte superior da figura, verifica-se a estrutura compacta da matriz de PVA e a distribuição do catalisador ao longo da espessura das membranas, especialmente na PVA20OHYD2HDI14 - a amostra desta membrana foi

partida após imersão em N_2 líquido. Nota-se claramente a espessura da camada catalítica bastante superior à da camada separativa. Estas observações permitem concluir que o novo método foi eficiente para melhorar a dispersão do catalisador ao longo da espessura da membrana

A imagem do corte lateral de cada membrana foi utilizada para determinar a relação percentual das camadas separativa e catalítica com relação à espessura total da membrana, que por sua vez foi determinada através da medição com micrômetro.

4.3.1.3 *Swelling* e ângulo de contato

A capacidade de inchamento de uma membrana, ou seja, a capacidade de incorporar na sua estrutura um determinado solvente, é verificada através de ensaios de *swelling*. Neste trabalho, os solventes metanol, água, glicerol e óleo de soja foram testados. É preciso ressaltar que a técnica pode estar sujeita a um erro experimental grande. Com o metanol, pela sua alta volatilidade, e com glicerol e óleo, por se tratarem de substâncias permeáveis na membrana, porém não voláteis nas condições de secagem da análise. Neste último caso, a medição do grau de *swelling* é possível pela contração da estrutura polimérica na etapa de secagem, que acaba por “expulsar” as moléculas de glicerol e óleo.

O balanço hidrofílico/hidrofóbico da membrana é determinado pela medição do ângulo de contato da água sobre a superfície da membrana. Quando um determinado líquido se espalha sobre uma superfície sólida perfeitamente lisa, três tipos de interfaces estão presentes: sólido/ar (SA), líquido/sólido (LS) e líquido/ar (LA) (Figura 4.9). Thomas Young, em 1805, publicou a teoria que cada interface possui uma determinada área de contato entre as fases correspondentes, possuindo um valor único de energia superficial (γ). A superfície do líquido depositado deforma-se de acordo com os valores de γ de todas as interfaces até alcançar um estado de equilíbrio. Assim, no equilíbrio, a hidrofilicidade ou hidrofobicidade do material pode ser entendida em termos do ângulo de contato aparente θ , como pode ser visto na Figura 4.9. No experimento em que se deposita uma gota de água sobre determinada superfície, esta pode ser considerada hidrofílica se $\theta \leq 90^\circ$, hidrofóbica se $150^\circ \geq \theta \geq 90^\circ$ e superhidrofóbica quando $180^\circ \geq \theta \geq 150^\circ$.

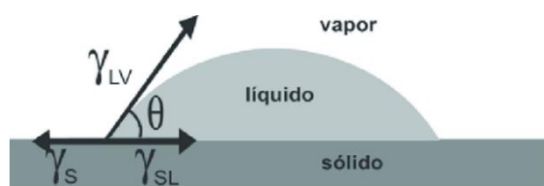


Figura 4.9. Ângulo de contato formado entre um líquido e uma superfície.

A Tabela 4.4 traz os resultados (média e desvio padrão) das análises realizadas para determinação do grau de inchamento e do grau de hidrofilicidade das membranas. Para fins de comparação, a caracterização da membrana obtida por Valentim [14] (PVAESC20HDI14) com o “antigo” método de preparação foi acrescentada à tabela.

Comparando os resultados entre os solventes, verifica-se que o inchaço das membranas atinge taxas mais elevadas em água, não apenas devido ao caráter hidrofílico do PVA, mas também devido ao pequeno tamanho das moléculas de água, as quais podem facilmente se difundir nos volumes livres da matriz de PVA.

Tabela 4.4. Resultados dos ensaios de *swelling* e da medição do ângulo de contato das membranas.

Membrana	Swelling (%)				Ângulo de contato (°)	
	Água	Metanol	Glicerol	Óleo de soja	Camada catalítica	Camada separativa
PVA20OHYD2HDI14	262 ± 6	152 ± 4	131 ± 5	44 ± 4	59,6 ± 0,1	56,3 ± 0,2
PVA20ESCHDI14	289 ± 1	147 ± 15	139 ± 6	45 ± 12	36,7 ± 1,2	35,3 ± 0,1
PVAESC20HDI14 [14]	291 ^a	119				93,8

^aEnsaio realizado após publicação da dissertação.

Considerando o desvio padrão dos valores calculados, as duas membranas preparadas pelo novo método apresentam valores similares de *swelling* em metanol, glicerol e óleo de soja. Somente no caso da água há indicação de que a capacidade de inchamento da membrana preparada com catalisador ESC é maior. Este resultado corrobora os valores de ângulo de contato, em que se observa maior hidrofiliabilidade da membrana PVA20ESCHDI14. No entanto, considerando que as partículas do catalisador OHYD2 possuem área de contato maior que as partículas de ESC, é esperado que interajam com um maior número de moléculas de água, formando Ca(OH)_2 . A absorção de água da membrana PVA20OHYD2HDI14 no ensaio de inchamento pode ter sido igual ou maior, no entanto, o Ca(OH)_2 formado não se decompõe nas condições de secagem do ensaio (100 °C, vácuo), alterando assim o valor do peso seco e, conseqüentemente, o cálculo do grau de inchamento. É também possível que o Ca(OH)_2 formado atue como reticulante, limitando o inchamento das membranas. Este efeito seria maior na membrana com OHYD2, pelo facto das partículas de catalisador serem de menor dimensão e se encontrarem melhor distribuídas na matriz do polímero.

Seguindo este mesmo raciocínio, e, levando-se em conta que as membranas ficam expostas (horas) ao ar ambiente antes e durante a análise de ângulo de contato, é esperado que o OHYD2 reaja mais rapidamente com as moléculas de água que o catalisador ESC. O Ca(OH)_2 formado, por sua vez, liga-se através de pontes de hidrogénio com os grupos -OH do PVA, reduzindo a disponibilidade destes grupos e, conseqüentemente, a afinidade do polímero com a gota de água depositada. A mesma explicação é válida para a diferença de ângulo de contato observada entre as camadas separativa e catalítica, sendo a segunda ligeiramente menos hidrofílica devido a maior concentração de CaO/Ca(OH)_2 .

Valentim, com o antigo método de preparação de membranas, obteve resultados na mesma ordem de grandeza para os ensaios de *swelling*, no entanto, a membrana apresentou uma hidrofobicidade (ângulo de contato) maior. Visto que o autor utilizou o catalisador sem ativação, todo, ou grande parte do CaO , estava coberto por camadas de Ca(OH)_2 . Considerando que o catalisador permaneceu mais tempo (dias) em contato com o ar, o efeito da redução de grupos -OH disponíveis no PVA tende a ser mais pronunciado, alterando resultados de ângulo de contato e *swelling*, especialmente em metanol.

No caso em estudo, a hidrofiliabilidade favorece a sorção do metanol, levando a uma maior concentração deste na membrana e, portanto, a uma maior adsorção deste nas partículas de catalisador.

4.3.1.4 FTIR-ATR

Cada ligação química vibra a uma determinada frequência específica situada no espectro infravermelho, estudado neste trabalho entre os números de onda 4000 e 600 cm^{-1} . As mudanças na estrutura química do PVA foram, portanto, avaliadas por espectroscopia de FTIR. A Figura 4.10 mostra os espectros, baseados nas medidas de absorvância em escala arbitrária (e.a.), obtidos para as duas membranas de PVA preparadas com diferentes catalisadores. Ambos exibem os principais picos relacionados ao padrão típico de PVA: uma banda larga proveniente de ligações O–H inter e intramolecular em torno de 3550-3200 cm^{-1} , uma faixa de vibração elástica das ligações C–H em torno de 3000-2840 cm^{-1} e uma banda correspondente às vibrações sindiotáticas e isotáticas do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) situada em 895-856 cm^{-1} . A banda destacada entre 1800-1600 cm^{-1} é atribuída às ligações C=O, onde a banda estreita de 1700-1630 cm^{-1} corresponde à ligação C=O do grupo uretano resultante da interação do agente HDI com o PVA, confirmando a reticulação do polímero. A ausência de um pico situado a 2277 cm^{-1} , correspondente às vibrações do grupo isocianato, indica que todos os grupos funcionais das moléculas de HDI reagiram.

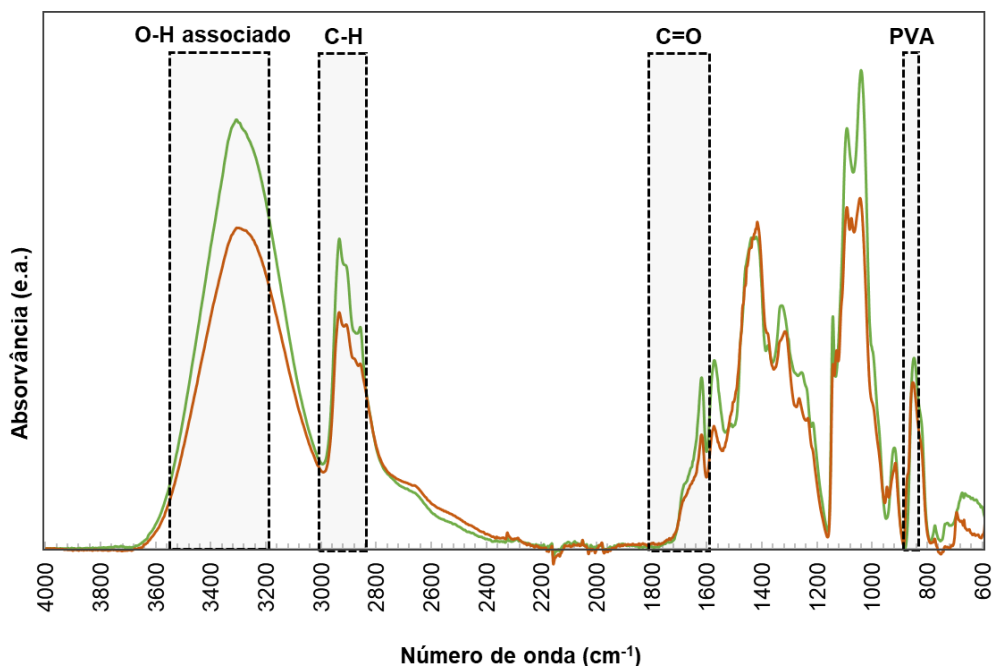


Figura 4.10. Espectros FTIR-ATR das membranas PVA20ESCHDI14 (—) e PVA20OHD2HDI14 (—).

A fim de confrontar a eficiência do método de reticulação nas duas membranas, uma análise semiquantitativa foi realizada comparando a área dos picos atribuídos às ligações C=O das amidas (~ 1690 e ~ 1650 cm^{-1}) à área de um dos picos típicos da estrutura de PVA (~ 856 cm^{-1}). Os valores individuais das áreas foram obtidos com a desconvolução gaussiana dos perfis da análise de FTIR entre 1800 e 700 cm^{-1} (Figuras 4.11 e 4.12). As razões das áreas calculadas foram tabeladas (Tabela 4.5).

Conforme dados da Tabela 4.5, não é evidente uma diferença nos valores calculados para as duas membranas, podendo afirmar, portanto, que a reticulação foi semelhante.

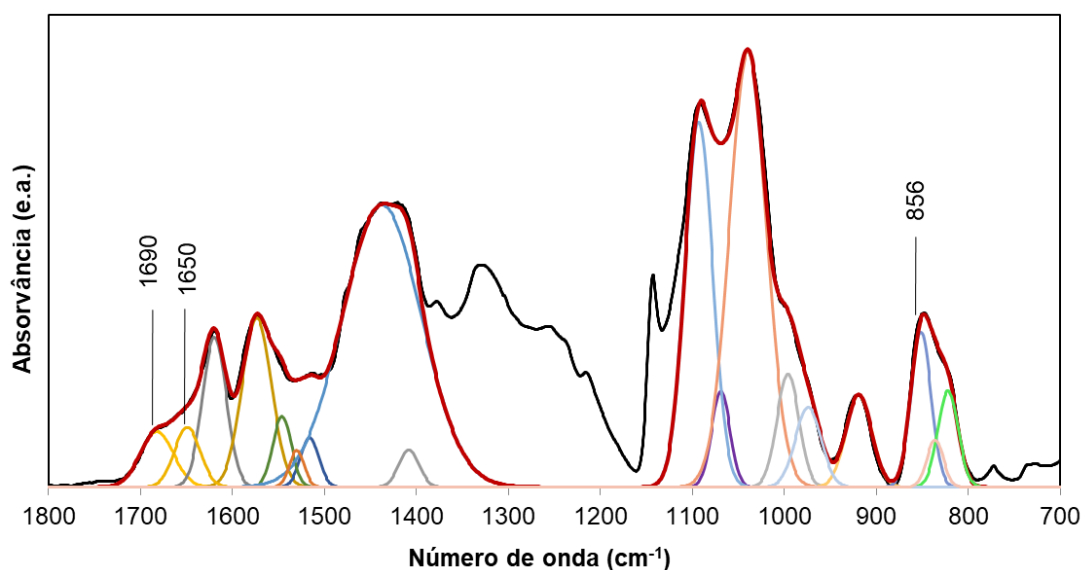


Figura 4.11. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana PVA20ESCHDI14 e soma das curvas de desconvolução (—).

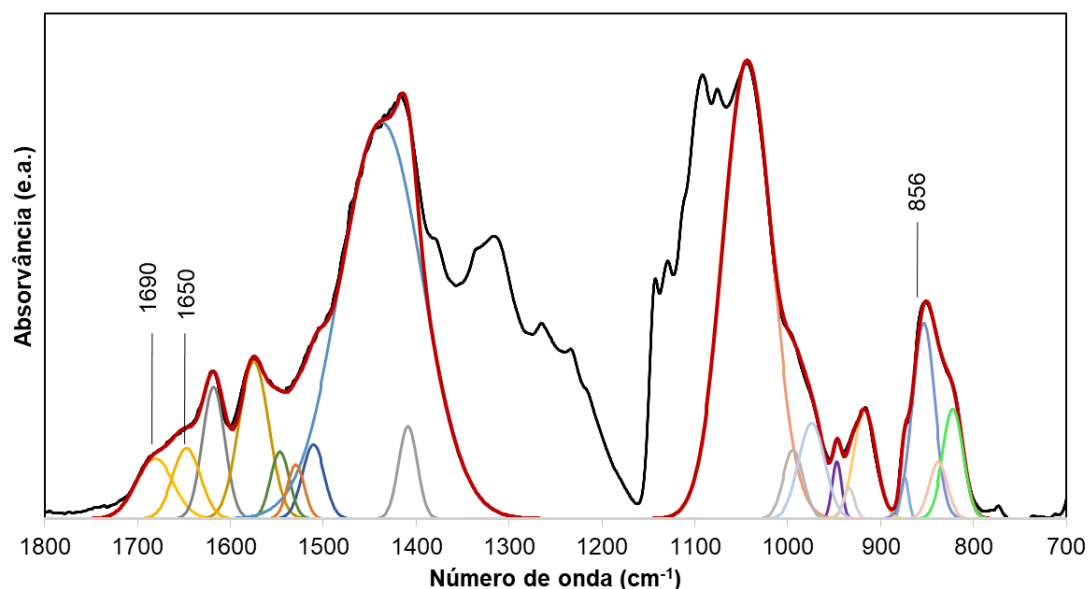


Figura 4.12. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana PVA20OHYD2HDI14 e soma das curvas de desconvolução (—).

Tabela 4.5. Razões das áreas entre os picos 1690 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹ e o pico 856 cm⁻¹. Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR-ATR.

	ν_{1690}/ν_{856}	ν_{1650}/ν_{856}
PVA20ESCHDI14	0,59	0,49
PVA20OHYD2HDI14	0,52	0,44

4.3.1.5 Reprodutibilidade do método e perda de catalisador

As falhas nas membranas preparadas com o antigo método de preparação, que resultavam na sua perda total, deixaram de ser observadas após as alterações propostas e testadas neste capítulo. Dessa forma, é correto afirmar que a reprodutibilidade do método aumentou.

A Tabela 4.6 traz os resultados das perdas de catalisador (média e desvio padrão) calculados com relação à massa de catalisador empregado inicialmente (0,2 g). Foram analisadas as perdas nas etapas críticas do processo: inversão de fases com metanol e imersão em glicerol e metanol.

Tabela 4.6. Resultados da quantificação da perda de catalisador em diferentes etapas do novo método de preparação de membranas.

Membrana	Perda de catalisador ^a (% m/m)		
	Inversão de fases	Imersão em glicerol	Imersão em metanol
PVA20OHYD2HDI14	4,4 ± 0,4	2,0 ± 0,3	0,0 ± 0,0
PVA20ESCHDI14	5,1 ± 0,4	1,9 ± 0,3	0,0 ± 0,0

^aCalculada com base na massa de catalisador carregada na membrana (0,2 g).

Conforme dados da Tabela 4.6, considerando o desvio padrão, não há diferença significativa nos resultados das membranas preparadas com os catalisadores ESC e OHYD2. Entretanto, em comparação à perda total constatada no antigo método de preparação de membranas ($\pm 50\%$ m/m), houve uma redução considerável de aproximadamente 86% com a utilização do novo método, provavelmente pela melhor dispersão do CaO ao longo da espessura da membrana, conforme observado nas imagens de SEM, e da camada protetora de PVA pincelada sobre a camada catalítica.

Nota-se ainda que o passo de imersão em glicerol contribui para a retenção do catalisador na membrana, uma vez que, na etapa posterior, na qual a membrana permanece imersa por 48 h em metanol, não foi observada perda de catalisador.

4.3.2 Índice de acidez do óleo de soja

O índice de acidez corresponde à quantidade em massa da base utilizada, geralmente KOH, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes no óleo. O valor obtido para o óleo de soja comercial utilizado ao longo de todo o trabalho foi de $0,28 \pm 0,03$ mg KOH/g óleo. O resultado está dentro da faixa média (0,24 – 0,29 mg KOH/g óleo) indicada pela literatura como adequada à produção de biodiesel sem que haja necessidade de neutralização da matéria-prima [97, 103].

4.3.3 Modelo cinético e de transporte

O modelo apresentado neste item foi desenvolvido para a reação de metanólise em reator de membrana polimérica do tipo contator, com transporte através da membrana e reação cinética simultâneos. Consiste em uma melhoria do modelo proposto por Valentim [14].

Considerações:

- A reação acontece em condições isotérmicas e isobáricas;
- Transporte e reação na membrana encontram-se em estado pseudo-estacionário;
- O transporte é unidirecional;
- A macroestrutura da membrana é homogênea;
- O transporte através da membrana ocorre por difusão com possível contribuição do transporte convectivo;

- O equilíbrio de sorção entre o seio da solução e a membrana é linear e isotérmico;
- Considera-se que a difusividade de metanol (M) é suficientemente alta quando comparada à dos triglicéridos (T), tornando o modelo insensível a sua variação.

A difusividade de T é independente da concentração do mesmo, no entanto, será dependente da concentração de glicerol. Considera-se que o glicerol formado interage com os grupos -OH do PVA, por pontes de hidrogénio, atuando como separador das cadeias do polímero. Deste modo, a difusão dos triglicéridos é facilitada com a formação de glicerol.

A difusividade de T (De_T) é obtida através da Equação 4.6.

$$De_T = De_{T0} e^{\frac{\alpha C_{T0} X}{\gamma + \beta C_{T0} X}} \quad (4.6)$$

onde De_{T0} é a difusividade inicial de T, C_{T0} a concentração inicial de T e X a conversão de T. A equação traz ainda três parâmetros que são responsáveis (α) pela expansão da difusividade, (β) pela limitação da expansão da difusividade e (γ) pela extensão do período de indução.

A lei cinética utilizada foi deduzida no Capítulo 3 (Equação 4.7).

$$-r_T = \frac{k K_M^3 C_M^3 C_T}{(1 + K_M C_M + K_G C_G)^3} \quad (4.7)$$

Os balanços molares e de massa no reator foram realizados em três volumes de controle: membrana, câmara do óleo e câmara do metanol.

4.3.3.1 Balanços molares à membrana plana

A Figura 4.13 mostra a representação do fluxo dos três componentes (T, F e G) através de uma membrana plana em que a direção coincide com o eixo z. O balanço molar, feito em um elemento de volume de espessura dz , é considerado dentro do limite de $z = 0$ e $z = \delta_c$, onde δ_c é a espessura da camada catalítica.

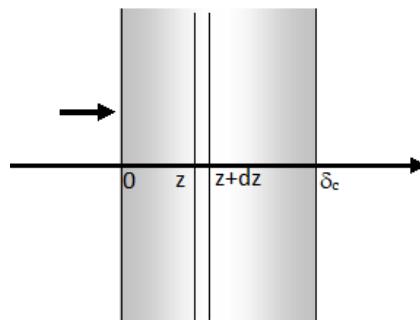


Figura 4.13. Representação do fluxo planar através da membrana.

Considerando que o fluxo molar de T (J_T) na saída do volume de controle é igual ao fluxo da entrada menos o que foi consumido pela reação, tem-se:

$$\frac{dJ_T}{dz} - r_T \rho_m = 0 \quad (4.8)$$

onde ρ_m é a massa de catalisador por unidade de volume da membrana.

A difusão de T, através das partes densas do polímero, pode ser descrita pela 1ª lei de Fick, na qual o fluxo de difusão por unidade de área perpendicular à direção do fluxo é proporcional ao seu gradiente de concentração. Considera-se ainda uma componente convectiva no fluxo, devido à possível existência de macroporos ou canais. A Equação 4.9 descreve o fluxo molar de T.

$$J_{Tz} = uC_{Tol} - De_T \frac{dC_{Tm}}{dz} \quad (4.9)$$

onde u é a velocidade linear do fluido através dos macroporos e canais, e C_{Tol} e C_{Tm} são as concentrações de T na câmara do óleo e na membrana, respetivamente.

Substituindo a Equação 4.9 na Equação 4.8 e aplicando a derivada, tem-se:

$$\frac{d}{dz} \left(uC_{Tol} - De_T \frac{dC_{Tm}}{dz} \right) - r_T \rho_m = 0 \quad (4.10)$$

$$\therefore \frac{dC_{Tol}}{dz} - De_T \frac{d^2 C_{Tm}}{dz^2} - r_T \rho_m = 0 \quad (4.11)$$

Considerando constante a concentração nos poros e canais, uma vez que a quantidade de catalisador presente nas respetivas paredes, é mínima, então:

$$De_T \frac{d^2 C_{Tm}}{dz^2} + r_T \rho_m = 0 \quad (4.12)$$

Aplicando a lei cinética e assumindo que a concentração de M na superfície da membrana no lado do óleo (C_{MS}) é constante (largo excesso relativamente aos triglicéridos), tem-se:

$$De_T \frac{d^2 C_{Tm}}{dz^2} - \frac{k K_M^3 C_{MS}^3 C_{Tm}}{(1 + K_M C_{MS} + K_G C_{Gm})^3} \rho_m = 0 \quad (4.13)$$

onde C_{im} é a concentração do componente i na membrana.

Considerando a estequiometria da reação e que os fluxos molares dos produtos FAME e glicerol também possuem as componentes difusiva (1ª lei de Fick) e convectiva, temos as Equações 4.14 para o balanço de FAME e a Equação 4.15 para o do glicerol.

$$De_F \frac{d^2 C_{Fm}}{dz^2} + 3 \frac{k K_M^3 C_{MS}^3 C_{Tm}}{(1 + K_M C_{MS} + K_G C_{Gm})^3} \rho_m = 0 \quad (4.14)$$

$$De_G \frac{d^2 C_{Gm}}{dz^2} + \frac{k K_M^3 C_{MS}^3 C_{Tm}}{(1 + K_M C_{MS} + K_G C_{Gm})^3} \rho_m = 0 \quad (4.15)$$

Variáveis adimensionais para as concentrações (Equação 4.16) e para as espessuras (Equação 4.17) foram adotadas.

$$\psi_T = \frac{C_{Tm}}{C_{TS}} \quad \psi_F = \frac{C_{Fm}}{C_{TS}} \quad \psi_G = \frac{C_{Gm}}{C_{TS}} \quad (4.16)$$

$$\lambda = \frac{z}{\delta_c} \quad z = \delta_c \lambda \quad dz = \delta_c d\lambda \quad (4.17)$$

onde C_{TS} e C_{GS} correspondem às concentrações de T e G na superfície da membrana.

Aplicando as Equações 4.16 e 4.17 às Equações 4.13, 4.14 e 4.15, temos:

$$\frac{d^2\psi_T}{d\lambda^2} - \delta_c^2 \frac{k K_M^3 C_{MS}^3 \rho_m}{De_T} \frac{\psi_T}{(1 + K_M C_{MS} + K_G C_{TS} \psi_G)^3} = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{d^2\psi_F}{d\lambda^2} + 3\delta_c^2 \frac{k K_M^3 C_{MS}^3 \rho_m}{De_F} \frac{\psi_T}{(1 + K_M C_{MS} + K_G C_{TS} \psi_G)^3} = 0 \quad (4.19)$$

$$\frac{d^2\psi_G}{d\lambda^2} + \delta_c^2 \frac{k K_M^3 C_{MS}^3 \rho_m}{De_G} \frac{\psi_T}{(1 + K_M C_{MS} + K_G C_{TS} \psi_G)^3} = 0 \quad (4.20)$$

Definindo as constantes de sorção de T (K_{Tm}) e M (K_{Mm}) na membrana:

$$K_{Tm} = \frac{C_{TS}}{C_{Tol}} = \frac{\frac{N_{TSol}}{V_{mc}}}{\frac{N_{Tol}}{V_{ol}}} = \frac{V_{ol} C_{TS}}{N_{T0}(1-X) - N_{Tme}} \therefore C_{TS} = \frac{K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})}{V_{ol}} \quad (4.21)$$

$$K_{Mm} = \frac{C_{MS}}{C_{M0}} \quad C_{MS} = K_{Mm} C_{M0} \quad (4.22)$$

onde N_{iSol} é o número de moles de i na superfície da membrana no lado do óleo; V_{ol} e V_{mc} são os volumes da câmara de óleo e da camada catalítica da membrana, respetivamente; C_{Tol} é a concentração de T na câmara de óleo e, portanto, N_{T0} é número de moles inicial de T na câmara de óleo; N_{Tme} é o número de moles de T permeado para a câmara de metanol e C_{M0} é a concentração inicial de M na câmara de metanol.

Fazendo as substituições das constantes de sorção nas Equações 4.18, 4.19 e 4.20, temos:

$$\frac{d^2\psi_T}{d\lambda^2} - \delta_c^2 \frac{k K_M^3 K_{Mm}^3 C_{MS}^3 \rho_m}{De_T} \frac{\psi_T}{\left(1 + K_M K_{Mm} C_{M0} + K_G \frac{K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})}{V_{ol}} \psi_G\right)^3} = 0 \quad (4.23)$$

$$\frac{d^2\psi_F}{d\lambda^2} + 3\delta_c^2 \frac{k K_M^3 K_{Mm}^3 C_{MS}^3 \rho_m}{De_F} \frac{\psi_T}{\left(1 + K_M K_{Mm} C_{M0} + K_G \frac{K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})}{V_{ol}} \psi_G\right)^3} = 0 \quad (4.24)$$

$$\frac{d^2\psi_G}{d\lambda^2} + \delta_c^2 \frac{k K_M^3 K_{Mm}^3 C_{MS}^3 \rho_m}{De_G} \frac{\psi_T}{\left(1 + K_M K_{Mm} C_{M0} + K_G \frac{K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})}{V_{ol}} \psi_G\right)^3} = 0 \quad (4.25)$$

4.3.3.2 Balanços molares à câmara do óleo

A Figura 4.14 mostra a representação dos fluxos dos três componentes (T, F e G) na câmara do óleo em que as direções coincidem com o eixo z, porém tem sentido inverso para T com relação aos fluxos de F e G. Na câmara do óleo há acumulação, uma vez que o fluido circula em circuito fechado.

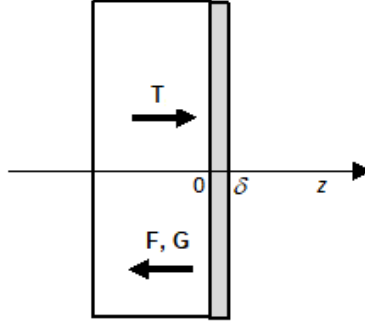


Figura 4.14. Representação dos fluxos na câmara do óleo.

A quantidade de T que sai para a membrana, de raio R, é igual à quantidade acumulada:

$$-\pi R^2 J_{Tz}|_{z=0} = \frac{dN_T}{dt} \quad (4.26)$$

O número de moles de T na câmara do óleo é igual ao consumido na reação menos o permeado para a câmara do metanol:

$$N_T = N_{T0}(1 - X) - N_{Tme} \quad (4.27)$$

Aplicando a Equação 4.27 à Equação 4.26 e isolando a derivada primeira da conversão de T (X), temos:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\pi R^2 J_{Tz}|_{z=0} - \frac{dN_{Tme}}{dt}}{N_{T0}} \quad (4.28)$$

A partir da definição do fluxo molar de T na membrana, da aplicação das variáveis adimensionais e da definição das constantes de sorção, temos o fluxo molar de T em $z=0$ definido pela Equação 4.31.

$$J_{Tz}|_{z=0} = uC_{Tol} - De_T \left. \frac{dC_{Tm}}{dz} \right|_{z=0} = uC_{Tol} - De_T \frac{C_{TS}}{\delta_c} \left. \frac{d\psi_T}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \quad (4.29)$$

$$\therefore J_{Tz}|_{z=0} = \frac{uN_{Tol}}{V_{ol}} - De_T \frac{K_{Tm}(N_{T0}(1 - X) - N_{Tme})}{V_{ol}\delta_c} \left. \frac{d\psi_T}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \quad (4.30)$$

$$\therefore J_{Tz}|_{z=0} = \frac{u\delta_c(N_{T0}(1 - X) - N_{Tme}) - De_T K_{Tm}(N_{T0}(1 - X) - N_{Tme}) \left. \frac{d\psi_T}{d\lambda} \right|_{\lambda=0}}{V_{ol}\delta_c} \quad (4.31)$$

As quantidades de F e G que entram na câmara, provenientes da membrana, são iguais às quantidades acumuladas:

$$-\pi R^2 J_{Fz}|_{z=0} = \frac{dN_{Fol}}{dt} \quad (4.32)$$

$$-\pi R^2 J_{Gz}|_{z=0} = \frac{dN_{Gol}}{dt} \quad (4.33)$$

onde N_{Fol} e N_{Gol} são os números de moles de FAME e G, respetivamente, na câmara do óleo.

Os fluxos molares de F e G em $z=0$ são determinados a partir das Equações 4.34 e 4.35.

$$J_{Fz}|_{z=0} = - \frac{u(3N_{T0}X - N_{Fme})\delta_c + De_F K_{Tm}(N_{T0}(1 - X) - N_{Tme}) \frac{d\psi_F}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0}}{V_{ol}\delta_c} \quad (4.34)$$

$$J_{Gz}|_{z=0} = - \frac{u(N_{T0}X - N_{Gme})\delta_c + De_G K_{Tm}(N_{T0}(1 - X) - N_{Tme}) \frac{d\psi_G}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0}}{V_{ol}\delta_c} \quad (4.35)$$

4.3.3.3 Balanço mássico à câmara do óleo

A massa total da mistura reacional na câmara do óleo (m_{ol}), pode variar devido à permeação para a câmara do metanol:

$$\frac{dm_{ol}}{dt} = \rho_{ol} \frac{dV_{ol}}{dt} = -\pi R^2 J_{Tz}|_{z=0} MM_T - \pi R^2 J_{Fz}|_{z=0} MM_F - \pi R^2 J_{Gz}|_{z=0} MM_G \quad (4.36)$$

$$\rho_{ol} \frac{dV_{ol}}{dt} = -\pi R^2 (J_{Tz}|_{z=0} MM_T + J_{Fz}|_{z=0} MM_F + J_{Gz}|_{z=0} MM_G) \quad (4.37)$$

$$\frac{dV_{ol}}{dt} = - \frac{\pi R^2}{\rho_{ol}} (J_{Tz}|_{z=0} MM_T + J_{Fz}|_{z=0} MM_F + J_{Gz}|_{z=0} MM_G) \quad (4.38)$$

onde ρ_{ol} é a massa volúmica do óleo e MM_i a massa molar do componente i .

4.3.3.4 Balanços molares à câmara do metanol

A Figura 4.15 mostra a representação do fluxo (T, F e G) na câmara do metanol em que a direção coincide com o eixo z. Na câmara do metanol não há acumulação, pois a alimentação consiste em metanol destilado. A acumulação faz-se no balão de resíduos, sem contato com o reator.

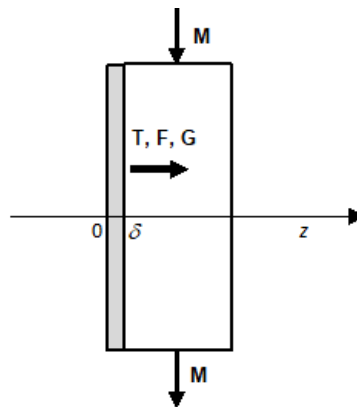


Figura 4.15. Representação do fluxo na câmara do metanol.

Os balanços molares de T, F e G estão descritos nas Equações 4.39, 4.40 e 4.41, respetivamente.

$$\pi R^2 J_{Tz}|_{z=\delta} = \frac{dN_{Tme}}{dt} \quad (4.39)$$

$$\pi R^2 J_{Fz}|_{z=\delta} = \frac{dN_{Fme}}{dt} \quad (4.40)$$

$$\pi R^2 J_{Gz}|_{z=\delta} = \frac{dN_{Gme}}{dt} \quad (4.41)$$

onde N_{ime} corresponde ao número de moles do componente i permeado para a câmara do metanol.

Nesta câmara, a convecção tem o mesmo sentido que a difusão. Assumindo que o fluxo molar no lado da câmara do metanol é igual ao fluxo molar à saída da camada catalítica, tem-se:

$$J_{Tz}|_{z=\delta} = uC_{Tol} - De_T \frac{C_{TS}}{\delta_c} \frac{d\psi_T}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (4.42)$$

$$\therefore J_{Tz}|_{z=\delta} = \frac{u(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})\delta_c - De_T K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme}) \frac{d\psi_T}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1}}{V_{ol}\delta_c} \quad (4.43)$$

$$J_{Fz}|_{z=\delta} = uC_{Fol} - De_F \frac{C_{TS}}{\delta_c} \frac{d\psi_F}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (4.44)$$

$$\therefore J_{Fz}|_{z=\delta} = \frac{u(3N_{T0}X - N_{Fme})\delta_c - De_F K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme}) \frac{d\psi_F}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1}}{V_{ol}\delta_c} \quad (4.45)$$

$$J_G|_{\lambda=1} = uC_{Gol} - De_G \frac{C_{TS}}{\delta_c} \frac{d\psi_G}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (4.46)$$

$$\therefore J_{Gz}|_{z=\delta} = \frac{u(N_{T0}X - N_{Gme})\delta_c - De_G K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme}) \frac{d\psi_G}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1}}{V_{ol}\delta_c} \quad (4.47)$$

4.3.3.5 Condições de contorno

Triglicéridos

Lado do óleo: se $\lambda = 0$, então $\psi_T = 1$

Lado do metanol: se $\lambda = 1$, então o fluxo molar de T no lado da câmara do metanol (J_{Tme}) é:

$$J_{Tme} = uC_{Tol} + \frac{De_{Ts}}{\delta_s} (C_{TSc} - C_{TSme}) = uC_{Tol} + \frac{De_{Ts}}{\delta_s} \left(C_{TSc} - \frac{N_{TSme}}{V_{ms}} \right) \approx uC_{Tol} + \frac{De_{Ts}}{\delta_s} C_{TSc} \quad (4.48)$$

$$\therefore J_{Tme} = uC_{Tol} + \frac{De_{Ts}}{\delta_s} C_{TS} \psi_{TSc} = uC_{Tol} + \frac{De_{Ts}}{\delta_s} \frac{N_{TSol}}{V_{mc}} \psi_{TSc} \quad (4.49)$$

onde De_{Ts} é a difusividade de T na camada separativa; C_{TSc} e C_{TSme} são, respetivamente, a concentração de T na camada catalítica e na superfície da membrana do lado do metanol, e V_{ms} é o

volume da camada separativa. A espessura total da membrana é a soma das espessuras das camadas catalítica e separativa ($\delta = \delta_c + \delta_s$).

Devido às fortes limitações difusionais, podemos considerar o valor inicial $\psi_{TSc1} = 0$. Como à câmara do metanol está sempre a ser alimentado metanol fresco (destilado), $N_{TSme} \approx 0$.

O fluxo molar de T no lado do metanol é também igual ao fluxo molar de T à saída da camada catalítica, portanto:

$$J_{Tme} = uC_{Tol} - De_T \left. \frac{dC_T}{dz} \right|_{z=\delta_c} = uC_{Tol} - De_T \frac{C_{TSol}}{\delta_c} \frac{d\psi_T}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = uC_{Tol} - De_T \frac{N_{TSol}}{V_{mc}\delta_c} \frac{d\psi_T}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (4.50)$$

$$\therefore -De_T \frac{N_{TSol}}{V_{mc}\delta_c} \frac{d\psi_T}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = \frac{De_{Ts}}{\delta_s} \frac{N_{TSol}}{V_{mc}} \psi_{TSc} \quad (4.51)$$

FAME

Lado do óleo: se $\lambda = 0$, então:

$$\psi_F = \frac{N_{FSol}}{N_{TSol}} \quad (4.52)$$

A partir da definição da constante de sorção de F (K_{Fm}) na membrana, obtém-se a equação para determinar o número de moles de F na membrana no lado do óleo (N_{FSol}):

$$K_{Fm} = \frac{C_{FSol}}{C_{Fol}} = \frac{\frac{N_{FSol}}{V_{mc}}}{\frac{N_{Fol}}{V_{ol}}} = \frac{N_{FSol}V_{ol}}{V_{mc}N_{Fol}} \quad \therefore N_{FSol} = \frac{K_{Fm}V_{mc}N_{Fol}}{V_{ol}} \quad (4.53)$$

onde C_{FSol} é a concentração de F na membrana no lado do óleo e N_{Fol} é o número de moles de F na câmara do óleo.

Isolando N_{TSol} na Equação 4.21, que calcula a constante de sorção de T na membrana, tem-se:

$$N_{TSol} = \frac{K_{Tm}V_{mc}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})}{V_{ol}} \quad (4.54)$$

Substituindo as Equações 4.53 e 4.54 na Equação 4.52, tem-se:

$$\therefore \psi_F = \frac{N_{FSol}}{N_{TSol}} = \frac{\frac{K_{Fm}V_{mc}N_{Fol}}{V_{ol}}}{\frac{K_{Tm}V_{mc}N_{Tol}}{V_{ol}}} = \frac{K_{Fm}V_{mc}N_{Fol}V_{ol}}{V_{ol}K_{Tm}V_{mc}N_{Tol}} = \frac{K_{Fm}N_{Fol}}{K_{Tm}N_{Tol}} = \frac{K_{Fm}(3N_{T0}X - N_{Fme})}{K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})} \quad (4.55)$$

sendo

$$N_{Fol} = 3N_{T0}X - N_{Fme} \quad \text{e} \quad N_{Tol} = N_{T0}(1-X) - N_{Tme} \quad (4.56)$$

Lado do metanol: se $\lambda = 1$, então o fluxo molar de F no lado da câmara do metanol (J_{Fme}) é:

$$J_{Fme} = uC_{Fol} + \frac{De_{Fs}}{\delta_s} (C_{FSc} - C_{FSme}) = uC_{Fol} + \frac{De_{Fs}}{\delta_s} \left(C_{FSc} - \frac{N_{FSme}}{V_{ms}} \right) \approx uC_{Fol} + \frac{De_{Fs}}{\delta_s} \frac{N_{TSol}}{V_{mc}} \psi_{FSc} \quad (4.57)$$

onde De_{Fs} é a difusividade de F na camada separativa; C_{FSc} e C_{FSme} são, respetivamente, a concentração de F na camada catalítica e na superfície da membrana do lado do metanol.

Como à câmara do metanol está sempre a ser alimentado metanol fresco (destilado), $N_{FSme} \approx 0$.

O fluxo molar de F no lado do metanol é também igual ao fluxo molar de F à saída da camada catalítica, portanto:

$$J_{Fme} = uC_{Fol} - De_F \frac{dC_F}{dz} \Big|_{z=\delta_c} = uC_{Fol} - De_F \frac{C_{TSol}}{\delta_c} \frac{d\psi_F}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = uC_{Fol} - De_F \frac{N_{TSol}}{V_{mc}\delta_c} \frac{d\psi_F}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \quad (4.58)$$

$$\therefore -De_F \frac{N_{TSol}}{V_{mc}\delta_c} \frac{d\psi_F}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} = \frac{De_{Fs}}{\delta_s} \frac{N_{TSol}}{V_{mc}} \psi_{FSc} \quad (4.59)$$

Glicerol

Lado do óleo: se $\lambda = 0$, então:

$$\psi_F = \frac{N_{GSol}}{N_{TSol}} \quad (4.60)$$

A partir da definição da constante de sorção de G (K_{Gm}) na membrana, obtém-se a equação para determinar o número de moles de G na membrana no lado do óleo (N_{GSol}):

$$K_{Gm} = \frac{C_{GSol}}{C_{Gol}} = \frac{\frac{N_{GSol}}{V_{mc}}}{\frac{N_{Gol}}{V_{ol}}} = \frac{N_{GSol}V_{ol}}{V_{mc}N_{Gol}} \therefore N_{GSol} = \frac{K_{Gm}V_{mc}N_{Gol}}{V_{ol}} \quad (4.61)$$

$$N_{Gol} = N_{T0}X - N_{Gme} \quad (4.62)$$

onde C_{GSol} é a concentração de G na membrana no lado do óleo e N_{Gol} é o número de moles de G na câmara do óleo.

Substituindo a Equação 4.62 na Equação 4.61, tem-se:

$$N_{GSol} = \frac{K_{Gm}V_{mc}(N_{T0}X - N_{Gme})}{V_{ol}} \quad (4.63)$$

Substituindo as Equações 4.54 e 4.63 na Equação 4.60, tem-se:

$$\therefore \psi_G = \frac{N_{GSol}}{N_{TSol}} = \frac{\frac{K_{Gm}V_{mc}(N_{T0}X - N_{Gme})}{V_{ol}}}{\frac{K_{Tm}V_{mc}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})}{V_{ol}}} = \frac{K_{Gm}(N_{T0}X - N_{Gme})}{K_{Tm}(N_{T0}(1-X) - N_{Tme})} \quad (4.64)$$

Lado do metanol: se $\lambda = 1$, então o fluxo molar de G no lado da câmara do metanol (J_{Gme}) é:

$$J_{Gme} = uC_{Gol} + \frac{De_{Gs}}{\delta_s}(C_{GSc} - C_{GSme}) = uC_{Gol} + \frac{De_{Gs}}{\delta_s}\left(C_{GSc} - \frac{N_{GSme}}{V_m}\right) \approx uC_{Gol} + \frac{De_{Gs}}{\delta_s} \frac{N_{TSol}}{V_{mc}} \psi_{GSc} \quad (4.65)$$

onde De_{Gs} é a difusividade de G na camada separativa; C_{GSc} e C_{GSme} são, respetivamente, a concentração de G na camada catalítica e na superfície da membrana no lado do metanol.

Como a câmara do metanol está sempre a ser alimentado metanol fresco (destilado), $N_{GSme} \approx 0$.

O fluxo molar de G no lado do metanol é também igual ao fluxo molar de G à saída da camada catalítica, portanto:

$$J_{Gme} = uC_{Gol} - De_G \left. \frac{dC_G}{dz} \right|_{z=\delta_c} = uC_{Gol} - De_G \frac{C_{TSol}}{\delta_c} \left. \frac{d\psi_G}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = uC_{Gol} - De_G \frac{N_{TSol}}{V_{mc}\delta_c} \left. \frac{d\psi_G}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} \quad (4.66)$$

$$\therefore -De_G \frac{N_{TSol}}{V_{mc}\delta_c} \left. \frac{d\psi_G}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = \frac{De_{Gs}}{\delta_s} \frac{N_{TSol}}{V_{mc}} \psi_{GSc} \quad (4.67)$$

Foi desenvolvido um programa no software MATLABTM para resolver numericamente as equações diferenciais de balanço às câmaras e à membrana. No primeiro caso, tratando-se dum problema de valor inicial, o método de Euler foi aplicado como método de integração. No segundo caso, tratando-se dum problema de condições de contorno, usou-se a rotina MATLABTM bvp4c.

4.3.4 Ensaios em reator de membrana

4.3.4.1 Testes catalíticos

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais dos ensaios de metanólise em reator PCMR de contato, fazendo uma correlação inicial com as propriedades da membrana. Os resultados voltarão a ser discutidos com a aplicação do modelo cinético no item 4.3.4.2.

Os resultados de conversão dos triglicéridos dos testes com as duas membranas preparadas neste capítulo, bem como da membrana preparada por Valentim [14], foram plotados em dois gráficos (Figura 4.16). Na Figura 4.16a, encontram-se os resultados das membranas preparadas com o catalisador ESC, através do método proposto neste capítulo (PVAESC20HDI14) e do antigo método (PVAESC20HDI14, [14]). Na Figura 4.16b, encontram-se os resultados das membranas preparadas com o novo método, porém com catalisadores diferentes (ESC e OHYD2). O ensaio com a membrana PVA20OHYD2HDI14 foi excepcionalmente conduzida até 102 h a fim de observar o patamar correspondente à conversão completa.

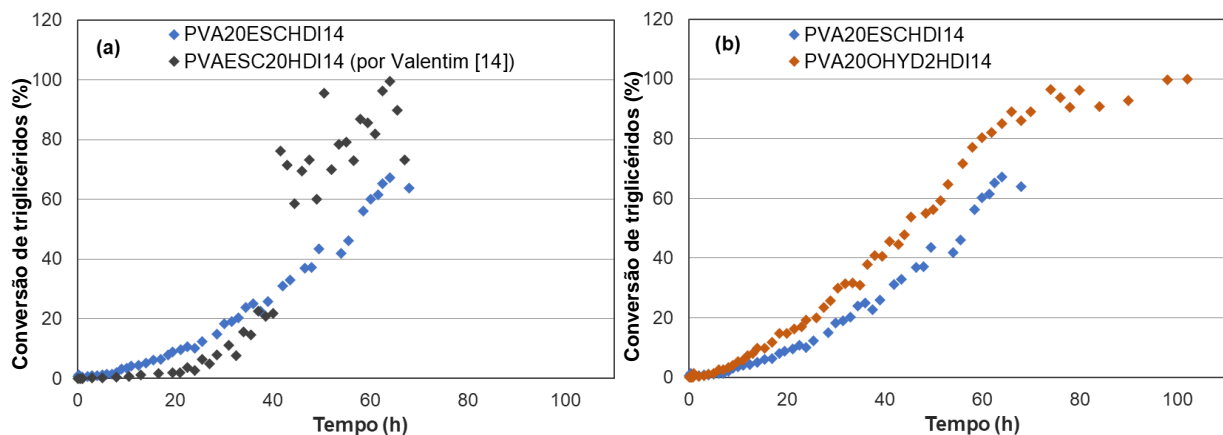


Figura 4.16. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana. (a) Membranas preparadas por métodos diferentes. (b) Membranas preparadas com catalisadores diferentes.

A reação com a membrana PVA20ESCHDI14 alcançou uma conversão de aproximadamente 70% com 65 h de reação. A mesma conversão foi alcançada com a membrana preparada por Valentim [14] com cerca de 50 h de reação, atingindo 96% em 65 h. Essa comparação indica uma melhor performance catalítica da membrana preparada com o antigo método. O comportamento desta pode ser fundamentado no facto do catalisador estar mais facilmente acessível aos triglicéridos. A melhor

dispersão do CaO ao longo da espessura da membrana PVA20ESCHDI14 garante menor perda de catalisador, porém dificulta o acesso das moléculas de triglicéridos aos sítios ativos. Entretanto, com a aplicação do novo método, houve uma redução considerável no período de indução, definido como o período durante o qual a velocidade de reação permanece praticamente nula. O facto deve-se provavelmente à prévia adição do agente espaçador (glicerol) à membrana que acaba por facilitar a difusão dos triglicéridos.

No gráfico da Figura 16b, verifica-se a melhor performance catalítica da membrana preparada com OHYD2, alcançando aproximadamente 96% de conversão com aproximadamente 75 h de reação. O resultado era expectável dado que a atividade do catalisador OHYD2 é quase 3 vezes maior que a atividade de ESC.

Ao final da reação, os volumes em moles de FAME e óleo não reagido que permearam para o lado da câmara do metanol foram determinados a partir dos dados experimentais (Tabela 4.7). A percentagem de FAME permeado é determinada através da razão entre a quantidade de ésteres (moles) presentes no balão de resíduos ao final da reação e a quantidade total de ésteres formados. Para determinar a razão de óleo permeado, o conteúdo remanescente do balão de resíduos foi submetido à reação com metóxido de sódio para a total conversão dos triglicéridos presentes. A diferença entre a quantidade de ésteres (moles) obtida neste procedimento e a quantidade no balão de resíduos ao final da reação com reator de membrana é dividido por 3, em razão da estequiometria da reação, e a percentagem é calculada com base na quantidade inicial de óleo de soja utilizado (75 mL=0,07791 moles).

Tabela 4.7. Dados de permeação através da membrana na reação de metanólise em reator de membrana.

Membrana	FAME permeado^a (% mol/mol)	Óleo permeado^b (% mol/mol)
PVA20OHYD2HDI14	3,0 ± 0,1	4,0 ± 0,5
PVA20ESCHDI14	15,8 ± 0,9	3,2 ± 0,9
PVAESC20HDI14 [14] ^c	3,5 ± 0,1	-

^aCalculado com base na quantidade total de FAME formado na reação.

^bCalculado com base na quantidade inicial de óleo de soja.

^cCálculo realizado após publicação da dissertação.

Considerando a permeação de triglicéridos observada na Tabela 4.7, a máxima conversão possível era de 96,0% para a membrana PVA20OHYD2HDI14 e 96,8% para a membrana PVA20ESCHDI14.

Não é possível afirmar, tendo em conta o desvio padrão dos resultados, que há diferença na permeabilidade das membranas com relação ao óleo não reagido (Tabela 4.7). Entretanto, a permeabilidade da membrana PVA20ESCHDI14 com relação às moléculas de FAME mostrou-se bastante superior às das membranas PVA20OHYD2HDI14 e PVAESC20HDI14 [14].

Conforme as análises de caracterização, a PVA20ESCHDI14 apresentou maior espessura e menor razão entre as espessuras das camadas catalítica e separativa, sendo esperado observar menor permeabilidade de FAME e óleo. No entanto, em comparação à membrana de Valentim [14], o resultado contrário apresentado na Tabela 4.7 pode ser justificado pela provável maior difusividade dos triglicéridos, devido ao efeito espaçador do glicerol previamente adicionado, que acaba por facilitar a

permeação de ésteres. Comparativamente à membrana com OHYD2, a maior dimensão das partículas do catalisador ESC faz com que se formem maiores espaços vazios entre as cadeias de polímero, facilitando a permeação de FAME.

A permeação de glicerol para a câmara de óleo foi igualmente avaliada. Não tendo sido detetada sua ocorrência, é possível afirmar que as membranas são seletivas ao glicerol.

4.3.4.2 Aplicação do modelo cinético

O modelo descrito neste capítulo foi utilizado para ajuste dos dados e determinação de parâmetros referentes à reação cinética e ao transporte dos componentes através da membrana.

Considerando uma possível contribuição da convecção no transporte de T, determina-se o número de Peclet inicial (Pe_{T0}) para a quantificação da razão entre as intensidades das componentes convectiva e difusiva. O número adimensional é obtido através da Equação 4.68.

$$(4.68)$$

Através dos resultados exibidos na Tabela 4.8 é possível comparar os parâmetros da difusividade dos triglicéridos obtidos pelo modelo: α representa a expansão da difusividade, β limita essa expansão e γ afeta o período de indução e o tempo até que a reação atinja a velocidade máxima. A tabela traz ainda os valores das difusividades iniciais dos triglicéridos (De_{T0}) e dos ésteres (De_{F0}) na camada catalítica, e a difusividade dos ésteres na camada separativa (De_{FS}). O tempo de indução, o número de Peclet inicial para os triglicéridos (Pe_{T0}) e a atividade da membrana, avaliada através da velocidade máxima de reação (r_{max}), também foram tabelados. O tempo de indução, calculado em horas, é considerado como o período inicial em que a velocidade de reação é praticamente nula.

Tabela 4.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, número de Peclet inicial para triglicéridos (Pe_{T0}), período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).

Membrana	α	β	γ	De_{T0} (dm^2/h)	De_{F0} (dm^2/h)	De_{FS} (dm^2/h)	Pe_{T0}	Período de Indução (h)	r_{max} ($mol/g_{cat.h}$)
PVA20OHYD2HDI14	22,0	1,20	1,90	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	17,7	4 - 5	8,6
PVA20ESCHDI14	7,43	0,90	0,28	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	264,0	6	6,9
PVAESC20HDI14 [14] ^a	6,45	0,55	0,06	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	0,0	18	16,9

^aResultados alcançados com aplicação do modelo cinético proposto na presente tese.

A difusividade dos triglicéridos através da membrana pode expandir-se no decorrer da reação devido à interação das moléculas de glicerol com o polímero. Analisando os parâmetros das membranas preparadas com o novo método (Tabela 4.8), nota-se que a expansão é maior na membrana PVA20OHYD2HDI14, mas o limite à essa expansão é também superior. Consequentemente, a membrana preparada com o catalisador OHYD2 apresenta uma difusividade inicial de triglicéridos apenas ligeiramente maior. Entretanto, os valores de Pe_{T0} das duas membranas indicam uma maior contribuição da componente difusiva no transporte dos triglicéridos da membrana PVA20OHYD2HDI14, e maior contribuição da componente convectiva na membrana PVA20ESCHDI14. No caso desta última, os espaços vazios entre as cadeias de PVA formados pelas

partículas do catalisador ESC, de maior dimensão que OHYD2, e eventuais heterogeneidades na reticulação da membrana, podem ter contribuído para o aumento do transporte por convecção.

O facto da membrana PVA20ESCHDI14 ter uma maior transferência de triglicéridos, garantida pela convecção, não afetou a permeação indesejada de óleo não reagido para o lado do metanol (Tabela 4.7). A maior espessura da camada separativa pode ter contido o transporte das moléculas do óleo.

A maior contribuição da convecção na PVA20ESCHDI14 parece ter afetado mais significativamente o transporte das moléculas de ésteres, o que faz sentido por serem de menor dimensão. De acordo com a Tabela 4.7, a transferência para o balão de resíduos foi 5 vezes maior quando comparada à da membrana PVA20OHYD2HDI14. Olhando para os resultados da Tabela 4.8, é também possível dizer que a maior difusividade de FAME, observada nas duas camadas da membrana PVA20ESCHDI14 em pelo menos duas ordens de grandeza, possa ter contribuído para a elevada permeação dos ésteres. Porém, os valores de difusividade de FAME obtidos pelo modelo devem ser vistos com alguma reserva. O ajuste mantém-se para uma vasta gama de valores de De_{F0} , desde que a razão De_{F0}/De_{FS} se mantenha constante. Isto deixa de se verificar, e há perda de sensibilidade paramétrica, quando De_{F0} é maior que $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^2/\text{h}$ no caso da membrana PVA20ESCHDI14, e maior que $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^2/\text{h}$ no caso da PVA20OHYD2HDI14, que são os valores tabelados (Tabela 4.8).

A atividade catalítica, expressa pela velocidade máxima de reação, da membrana PVA20OHYD2HDI14 é 25% maior que da membrana preparada com ESC. A diferença acontece devido à maior atividade do catalisador OHYD2. Com relação ao período de indução, era esperado observar um tempo menor na membrana PVA20ESCHDI14 devido a melhor penetração inicial dos triglicéridos. Uma possível explicação é que, devido a mais alta atividade catalítica de PVA20OHYD2HDI14, uma maior quantidade de moléculas de glicerol começa a se formar e a interagir com as cadeias de polímero, resultando em um aumento da velocidade de reação ao fim de 4-5 h.

Comparando agora os resultados das duas membranas preparadas através de métodos diferentes, porém com o mesmo catalisador (ESC) (Tabela 4.8), nota-se a difusividade inicial dos triglicéridos maior em três ordens de grandeza na membrana preparada pelo novo método. A grande diferença é observada mesmo desconsiderando, no caso da membrana de Valentim [14], a componente convectiva no transporte dos triglicéridos. Por não haver dados de permeação de óleo e devido a baixa concentração real de catalisador na membrana, assume-se que, neste caso, o transporte dos triglicéridos acontece exclusivamente por difusão. Para tanto, à velocidade linear do fluido (u), através de macroporos/canais, foi considerada nula.

A aumento da difusividade dos triglicéridos observada com a introdução do novo método de preparação de membranas acontece devido ao efeito espaçador do glicerol previamente adicionado. Pela mesma razão, há redução de 12 h no período de indução. No entanto, a atividade catalítica foi quase 2,5 vezes menor na membrana PVA20ESCHDI14, possivelmente devido a melhor dispersão do catalisador que acaba por dificultar o acesso dos triglicéridos aos centros ativos do catalisador.

Os gráficos com o modelo cinético ajustado aos dados experimentais de Valentim [14] (PVAESC20HDI14) referentes à conversão de triglicéridos (%), permeação de FAME (mmol) e

permeação de glicerol (moles) estão, respetivamente, ilustrados nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19. Os gráficos correspondentes da reação com a membrana PVA20ESCHDI14 estão ilustrados nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22. Os dados de permeação de triglicéridos (mmol) encontram-se na Figura 4.23. Nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, estão os gráficos correspondentes do ensaio com PVA20OHD2HDI14. É possível verificar uma boa correlação entre os dados e o modelo nos gráficos de conversão. Em relação a permeação de FAME, o modelo parece descrever relativamente bem a tendência seguida pelos pontos, mas há uma discrepância que pode ser explicada pela dispersão dos pontos registada experimentalmente. A boa relação do ajuste do modelo aos dados de permeação de glicerol só é verificada nos resultados da membrana PVAESC20HDI14 [14].

No caso das membranas preparadas através do novo método, não foi possível ajustar o modelo aos dados de permeação do glicerol. Tendo em conta a estequiometria da reação, a produção máxima de glicerol, com 100% de conversão dos triglicéridos, seria de 0,0779 moles. Nota-se o facto de terem permeado nas duas membranas cerca de 0,3 moles de glicerol ao longo das reações. Este comportamento pode ser fundamentado pelo facto de as membranas terem sido imersas em glicerol durante a preparação. Moléculas de glicerol possivelmente permaneceram “aprisionadas” na estrutura do polímero, mesmo após a imersão em metanol por 48 h antes da reação. Assim, com o decorrer da reação e permeação do metanol, o glicerol foi também permeando para o balão de resíduos reacional.

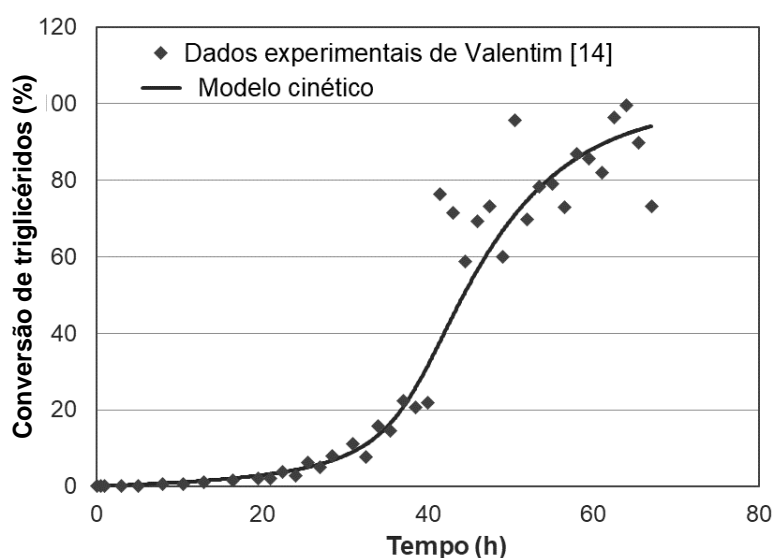


Figura 4.17. Conversão experimental da membrana PVAESC20HDI14 obtida por Valentim [14] e perfil calculado pelo modelo cinético proposto na presente tese.

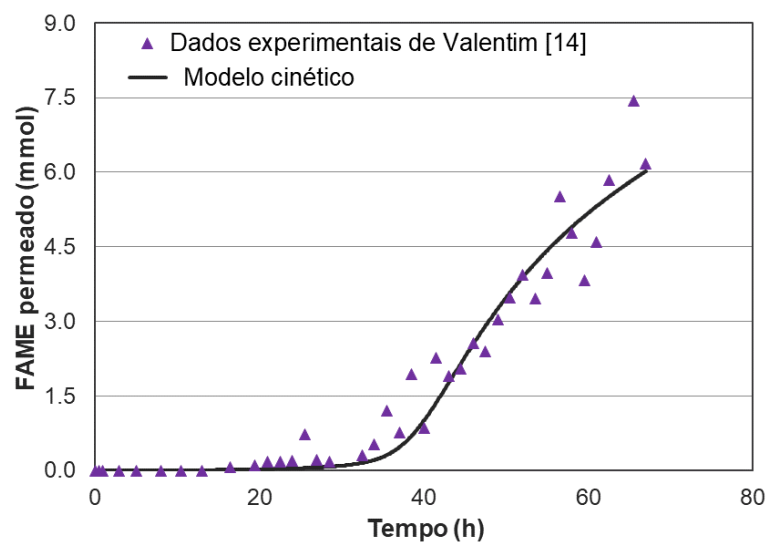


Figura 4.18. Dados experimentais de Valentim [14] e perfil calculado pelo modelo cinético proposto na presente tese para a permeação de FAME na membrana PVAESC20HDI14.

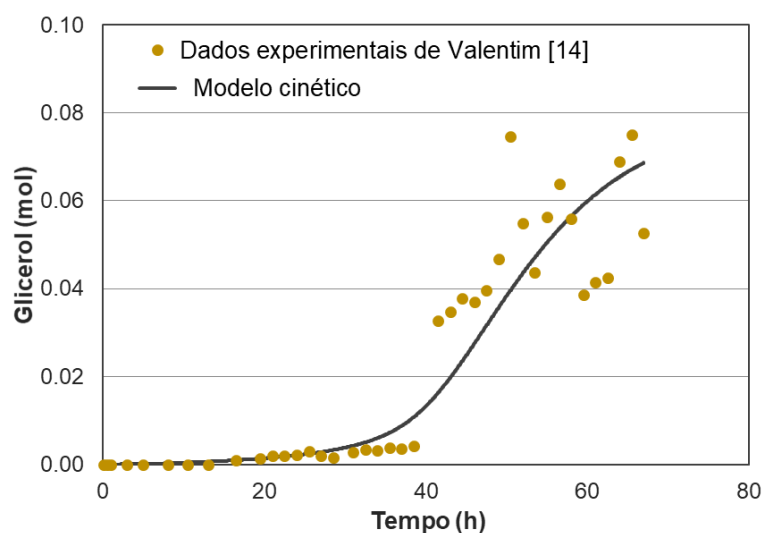


Figura 4.19. Dados experimentais de Valentim [14] e perfil calculado pelo modelo cinético proposto na presente tese para a permeação de glicerol na membrana PVAESC20HDI14.

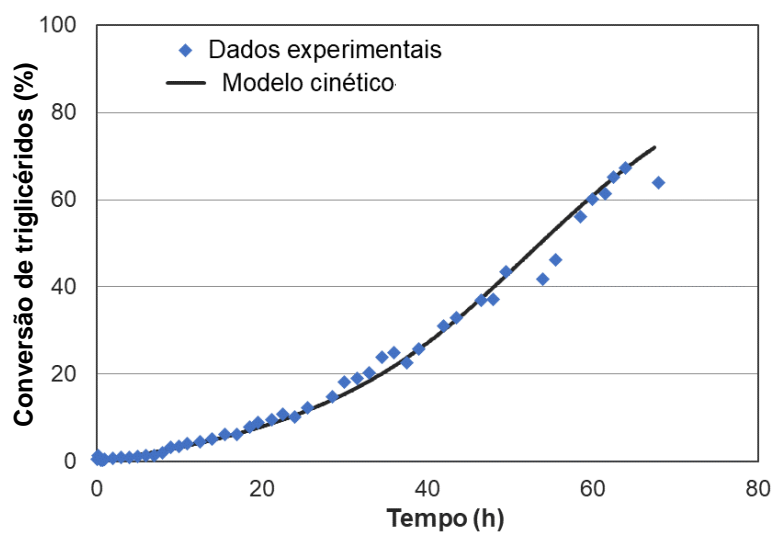


Figura 4.20. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA20ESCHDI14.

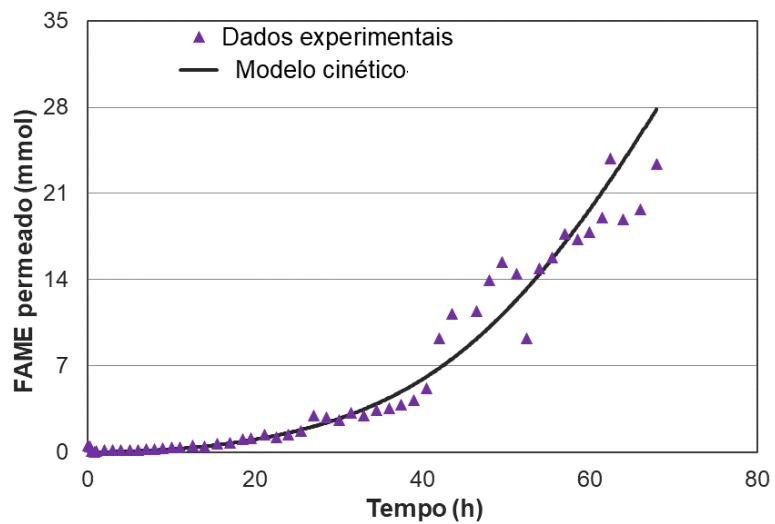


Figura 4.21. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana PVA20ESCHDI14.

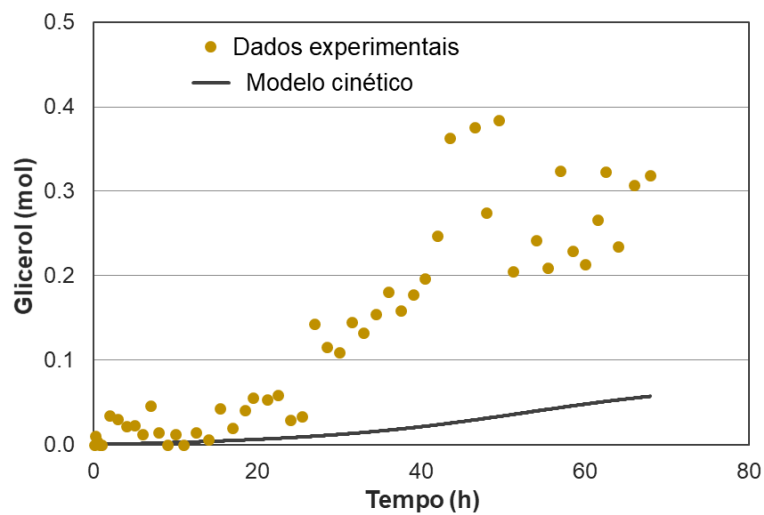


Figura 4.22. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA20ESCHDI14.

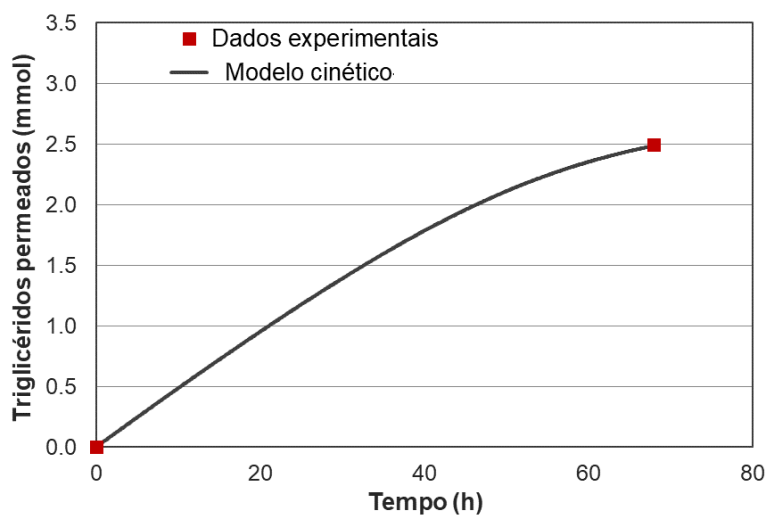


Figura 4.23. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de óleo não reagido na membrana PVA20ESCHDI14.

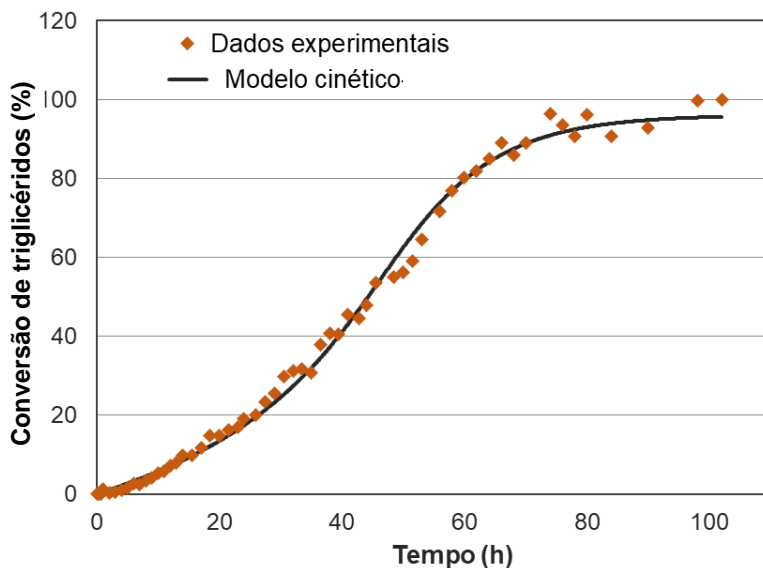


Figura 4.24. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA20OHYD2HDI14.

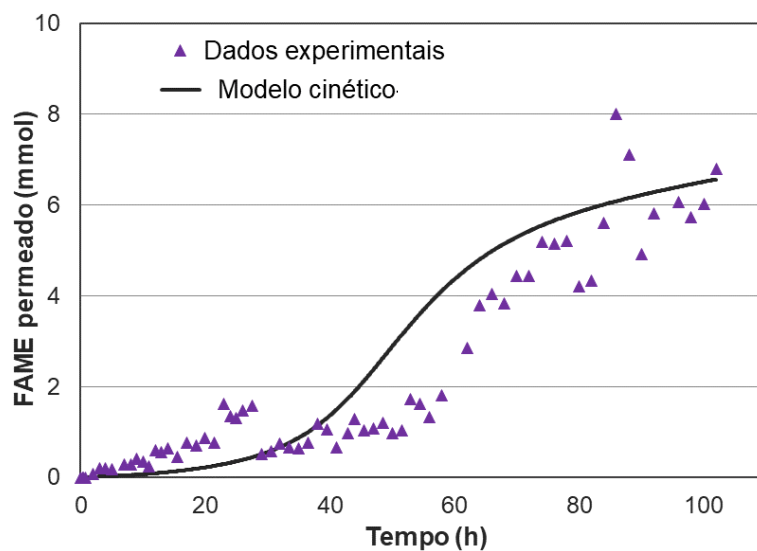


Figura 4.25. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana PVA20OHYD2HDI14.

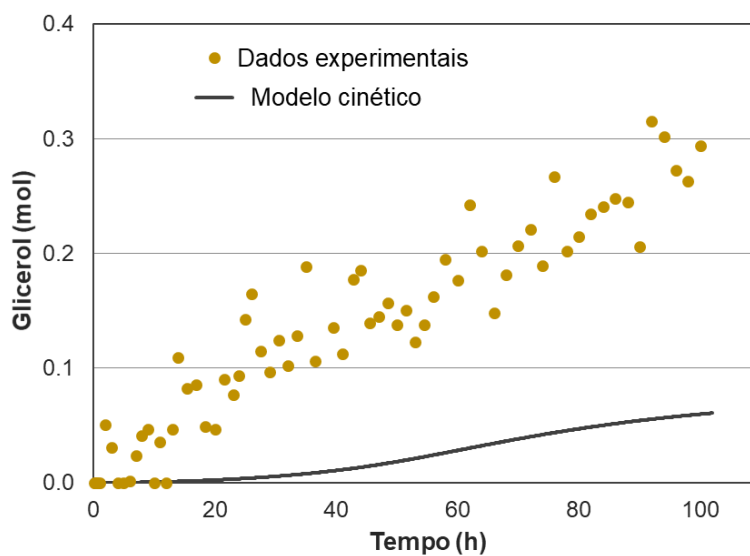


Figura 4.26. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA20OHYD2HDI14.

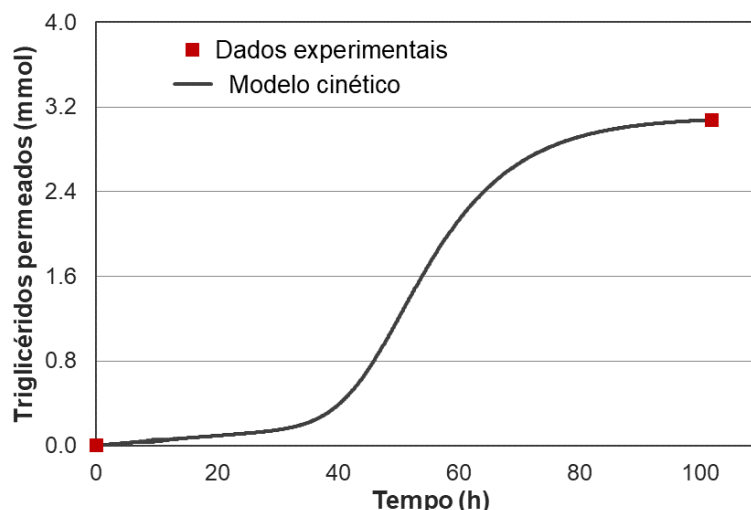


Figura 4.27. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de óleo não reagido na membrana PVA20OHYD2HDI14.

4.3.4.3 Teste de lixiviação do catalisador

A fim de verificar e quantificar a lixiviação do CaO nos ensaios com reator de membrana, ao final de cada reação, a membrana e o conteúdo do balão de óleo (*OIL*) são queimados em mufla. As membranas PVAESC20HDI14 [14], PVA20ESCHDI14 e PVA20OHYD2HDI14 apresentaram os percentuais mássicos de catalisador remanescente de 4,0%, 69,1% e 66,8%, respetivamente. Os balões do óleo dos testes com as últimas duas membranas continham, respetivamente, 4,7% e 8,9%. A explicação da diferença pode estar no tempo total das reações. Não foi possível obter o resultado correspondente para a reação com a PVAESC20HDI14 [14]. Os percentuais foram calculados com base na massa de CaO adicionada na preparação das membranas ($\pm 0,2$ g).

A perda maior de catalisador da membrana PVAESC20HDI14 [14] durante a reação pode ser justificada pela maior exposição do CaO observada nas imagens de SEM de Valentim. O resultado corrobora os resultados de perda durante o processo de preparação.

A atividade do catalisador que passou para o balão do óleo foi avaliada em teste com a membrana PVA20OHYD2HDI14, no qual a circulação de óleo pelo reator foi interrompida passado 28 h de reação. Durante as 10 h posteriores, a amostragem continuou sendo realizada. Os resultados do teste estão ilustrados na Figura 4.28, à qual foi também adicionado o resultado parcial, apresentado no item anterior, da reação com a mesma membrana, porém sem interrupção da circulação.

Uma quantidade de 0,0081 g de CaO, correspondente à cerca de 4,0% do catalisador adicionado inicialmente, encontrava-se no balão do óleo do teste de lixiviação. De acordo com o gráfico da Figura 4.28, este material não apresentava atividade catalítica, pois a reação cessou após a circulação de óleo deixar de passar pelo reator. O material possivelmente desativou devido ao contato com a humidade, formando Ca(OH)_2 , solúvel em metanol.

Apesar do resultado ter apontado que não há conversão de óleo no balão da reação com a PVA20OHYD2HDI14, o mesmo não pode ser afirmado para a reação com a PVAESC20HDI14 [14], visto que a quantidade de CaO lixiviado nesta última foi consideravelmente maior.

Conforme visto na seção 2.2.4, a concentração de cálcio no biodiesel comercial é estritamente limitada ($< 5\text{ppm}$) pelas especificações das principais legislações, incluindo a europeia EN 14214 [25].

Com o valor de 8,9% de CaO lixiviado para o balão de óleo da reação com PVA20OHYD2HDI14, o biodiesel obtido apresentaria uma concentração de cálcio em torno de 170 ppm. Essa observação é considerada nas próximas etapas do presente trabalho, e soluções para reduzir o valor de catalisador lixiviado são avaliadas.

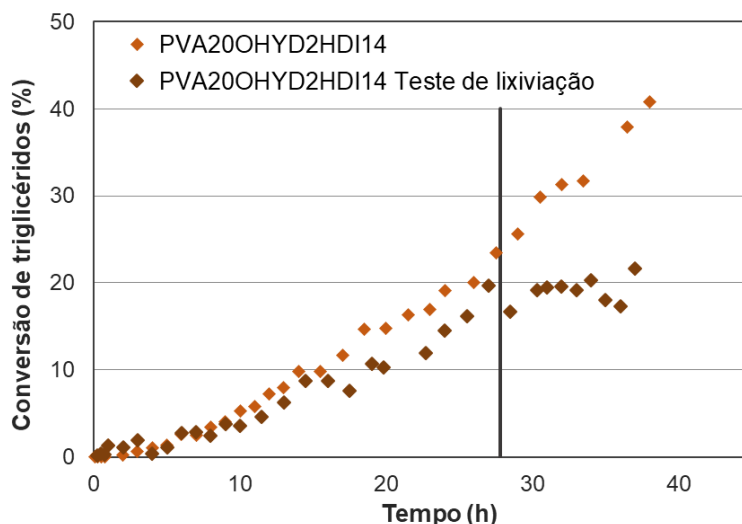


Figura 4.28. Resultados experimentais das reações com membrana PVA20OHYD2HDI14 com interrupção da circulação no reator em 28 h (Teste de lixiviação) e sem interrupção.

4.4 Conclusões

Tendo em conta resultados prévios do grupo, os objetivos dos estudos deste capítulo eram introduzir melhorias na técnica de produção de membranas de PVA, testar o catalisador ESC e o catalisador otimizado no capítulo anterior (OHYD2) em reações de metanólise no reator de membrana e desenvolver um modelo cinético mais completo para o sistema.

O novo método de produção de membranas catalíticas foi bem-sucedido, conseguindo-se produzir membranas com propriedades físicas muito semelhantes entre si, com melhor dispersão das partículas de catalisador ao longo da espessura e com boa reprodutibilidade, além de reduzir a perda de catalisador em 86%.

O novo método de preparação não obteve melhorias na atividade catalítica da membrana, possivelmente devido a melhor dispersão do catalisador que acaba por dificultar o acesso dos triglicéridos aos centros ativos. A reação com a membrana PVA20ESCHDI14 alcançou uma conversão em FAME de aproximadamente 70% com 65 h de reação, enquanto a membrana preparada com o antigo método atingiu 96% no mesmo espaço de tempo. Entretanto, houve redução do período de indução em 12 h, muito provavelmente devido à introdução do glicerol no método de preparação. Esta observação valida a hipótese de que o glicerol atua como separador das cadeias de polímero, facilitando a difusão dos triglicéridos.

A reação da membrana preparada através do novo método com catalisador OHYD2 alcançou, com aproximadamente 75 h de reação, 96% de conversão, sendo este o valor máximo alcançável, tendo em vista a permeação de 4% mol/mol do óleo não reagido para o lado do metanol. O tempo de indução foi cerca de 2 horas menor em comparação ao da membrana PVA20ESCHDI14. O melhor desempenho acontece devido à maior atividade de OHYD2 em comparação à ESC.

O modelo cinético proposto apresentou boa correlação com os dados experimentais de conversão de triglicéridos e permeação de FAME. A boa correlação com os dados de permeação de glicerol foi somente observada no caso da membrana preparada por Valentim PVAESC20HDI14 [14]. Nas demais membranas, não foi possível ajustar o modelo por haver permeação de glicerol introduzido durante o novo método de preparação.

Verificou-se através de análises experimentais que houve permeação total de glicerol para o balão do resíduo reacional nas duas reações. No entanto, a permeabilidade indesejada de ésteres e óleo não reagido para o resíduo reacional mostra que as membranas não são apenas seletivas para o glicerol.

Houve lixiviação de até 8,9% em massa do catalisador utilizado na preparação das membranas para o balão do óleo, porém não apresentou atividade catalítica.

Sendo assim, apesar da atividade catalítica inferior da membrana produzida através do novo método, este foi selecionado para a continuidade do trabalho devido à considerável redução do período de indução observado e às vantagens operacionais obtidas. A membrana PVA20OHYD2HDI14 passou a ser a referência para comparação dos estudos seguintes deste trabalho por ter alcançado o melhor resultado para atividade e seletividade.

5. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA: Estudo do Aumento da Reticulação e da Carga de Catalisador

5.1 Introdução e Objetivo

5.1.1 Efeito da reticulação química e da carga de catalisador em membranas de PVA

A reticulação altera a estrutura física e química do polímero, afetando o desempenho e estabilidade da membrana. Com a intenção de alterar o balanço hidrofílico-hidrofóbico da matriz de PVA, aumentar a resistência térmica e mecânica e/ou diminuir a solubilidade em soluções aquosas, diversas literaturas utilizam o processo de reticulação. As propriedades de transporte de massa dependem do grau de reticulação, das ligações que se formam e, quando a reticulação química é utilizada, do tamanho da molécula do agente reticulante.

Em levantamento bibliográfico, Bolto et al. [108] citam como principais reticulantes químicos do PVA os ácidos e anidridos di- ou polipolicarboxílicos e dialdeídos. O levantamento traz ainda literaturas que aplicaram a reticulação por irradiação ionizante e outros métodos de reticulação física, incluindo aquecimento e ciclos térmicos de congelamento/descongelamento. No entanto, a reticulação química forma ligações mais fortes e estáveis do que a reticulação física.

Guerreiro et al. [10] compararam o desempenho da membrana de PVA reticulada com ácido sulfosuccínico ao de resinas comerciais ácidas (Dowex e Nafion) como catalisadores na transesterificação de óleo de soja. Verificou-se que as membranas catalíticas de PVA contendo grupos sulfônicos são mais ativas que as resinas comerciais e que sua atividade catalítica é proporcional à concentração de ácido sulfosuccínico. Mais recentemente, Corzo-González et al. [109] utilizaram membranas com blendas de PVA e poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico) (PAMPS) reticuladas com ácido succínico na transesterificação do óleo de soja em batelada. Os autores também constataram que a atividade catalítica das membranas depende fortemente do grau de reticulação e da concentração de grupos ácidos. As membranas com grau de reticulação de 10% alcançaram, em reações realizadas em vials, as maiores conversões (90-94%).

Nos estudos do Capítulo 4 deste trabalho, bem como em outras literaturas já citadas [14], membranas catalíticas de PVA foram reticuladas com sucesso utilizando HDI. No caso de Valentim [14], o autor observou que com o aumento do grau de reticulação do PVA, avaliado até 14%, o tempo de indução da reação de metanólise em reator de membrana tinha tendência a diminuir. Efeito que poderá ter sido causado pelo comportamento espaçador do reticulante. Com relação aos testes de carga de catalisador, Valentim constatou que com 25% de massa de CaO relativamente à massa de polímero, a atividade da membrana reduzia devido ao aumento das limitações difusionais impostas pelo excesso de carga inorgânica. É possível que a resistência à difusão tenha sido causada também

pela maior concentração do CaO na superfície da camada catalítica, funcionando como uma barreira ou obstáculo às moléculas de triglicéridos.

O novo método de preparação da membrana, apresentado no Capítulo 4, alterou a dispersão de catalisador ao longo da sua espessura possibilitando que uma carga maior de CaO, com relação às já testadas por Valentim [14], fosse avaliada.

5.1.2 Objetivo

O objetivo neste capítulo é melhorar a atividade catalítica das membranas de PVA através do aumento da carga de OHYD2 (maior número de sítios ativos disponíveis) e do aumento do grau de reticulação com HDI (melhor transporte das moléculas de triglicéridos). A adição de mais reticulante na estrutura do polímero tem ainda o objetivo de melhorar a retenção do catalisador. Com a membrana de maior carga, uma camada de proteção (PVA) mais espessa foi testada para minimizar a perda de CaO. As membranas são avaliadas através de reações de metanólise em reator de membrana na síntese de biodiesel.

Em uma segunda etapa, buscando melhorar o transporte de reagentes através da membrana, são avaliados outros dois potenciais agentes reticulantes do sistema, éter diglicídico do 1,4-butanodiol e ácido adípico.

5.2 Experimentos

5.2.1 Materiais

As cascas de ostras foram coletadas em restaurantes locais e o óleo de soja refinado foi adquirido em mercado local. Os demais reagentes estão listados e descritos na Tabela 5.1. O PVA foi previamente seco a 100 °C por 24 h em estufa à vácuo e os solventes DMF e DMSO permaneceram armazenados com peneiros moleculares ativos para evitar a presença de água no sistema.

Tabela 5.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 5.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante
Ácido adípico	C ₆ H ₁₀ O ₄	Sigma-Aldrich
Acetona	C ₃ H ₆ O	Fisher Chemical
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	Fluka
Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	Panreac
Dimetilsulfóxido (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	Carlo Erba Reagents
Éter diglicídico do 1,4-butanodiol	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	FLUKA
Glicerol (99,5%)	C ₃ H ₈ O ₃	Scharlau
Hidróxido de sódio	NaOH	Akzo Nobel
Metanol	CH ₄ O	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Carlo Erba Reagents
Poli(álcool vinílico) (PVA) ≥99% hidrolisado, 89.000-98.000 g/mol	(C ₂ H ₄ O) _n	Sigma-Aldrich
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	Sigma-Aldrich

5.2.2 Preparação das membranas

Tendo como referência a membrana PVA20OHYD2HDI14 (14% de reticulação e 20% de carga de OHYD2), duas membranas foram preparadas utilizando o novo método descrito na seção 4.2.3. Em uma das membranas, um volume maior de reticulante HDI foi utilizado com o propósito de obter 20% de reticulação, em outra, uma quantidade maior de OHYD2 foi utilizada para obter 40% de carga de catalisador. Nesta última, com forma de minimizar a lixiviação de catalisador, foram pinceladas duas camadas de PVA sobre a camada catalítica. No procedimento padrão de preparação das membranas (seção 4.2.3), somente uma camada é aplicada.

O catalisador empregado em ambas é o codificado no Capítulo 3 como OHYD2 - casca de ostra submetida a 2 ciclos de hidratação-desidratação-calcinação. As descrições das duas membranas preparadas encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 5.

Membrana	PVA	Catalisador OHYD2		Reticulação com HDI	
		Massa	Carga	Volume	Grau
PVA20OHYD2HDI20	1,0 g	0,2012	20%	360 µL	20%
PVA40OHYD2HDI14	1,0 g	0,4005	40%	250 µL	14%

5.2.3 Caracterização das membranas

As membranas catalíticas foram caracterizadas pela medição de espessura, diâmetro, massa, grau de *swelling* e ângulo de contato. Ainda foram realizadas análises de FTIR e SEM. Todas seguiram os procedimentos descritos no Capítulo 4, com exceção da análise de FTIR da membrana PVA40OHYD2HDI14.

5.2.3.1 FTIR

Por questões operacionais do equipamento, a análise da amostra da membrana PVA40OHYD2HDI14 foi realizada no espectrofotômetro que vinha sendo utilizado (Perkin-Elmer, FT-IR Spectrum 1000), porém sem a técnica ATR de amostragem. Foram preparadas então, pastilhas com a amostra (10% m/m) e KBr seco. Os espectros, obtidos na gama 4000-600 cm^{-1} , têm resolução de 1 cm^{-1} . Uma amostra da membrana PVA20OHYD2HDI14 foi também analisada sem a técnica ATR para uma correta comparação dos resultados.

Os dados foram obtidos no modo de transmitância, convertidos para absorbância e normalizados.

5.2.4 Ensaios em reator de membrana

5.2.4.1 Testes catalíticos e aplicação do modelo cinético

Realizaram-se ensaios de metanólise das membranas PVA20OHYD2HDI20 e PVA40OHYD2HDI14 utilizando os procedimentos descritos na seção 4.2.6, em sistema com reator de membrana idêntico ao ilustrado na Figura 4.3. As amostras foram coletadas no balão de alimentação

do óleo e no balão de resíduos do metanol ao longo de 70 h de reação. As análises para avaliar conversão de triglicéridos e permeação de glicerol, FAME e óleo não reagido foram realizadas.

O modelo cinético apresentado no Capítulo 4 é aplicado aos dados obtidos para ajuste das curvas e obtenção dos parâmetros.

5.2.4.2 Estudo da lixiviação do CaO

Ao final de cada reação, o conteúdo do balão de óleo é queimado em mufla a 900 °C para quantificação do CaO e continuidade do estudo de lixiviação do catalisador.

5.2.5 Estudo de novos reticulantes

A partir de pesquisa bibliográfica, foram selecionados dois possíveis agentes reticulantes para o PVA em sistema anidro: éter diglicídico do 1,4-butanodiol e ácido adípico.

O éter diglicídico do 1,4-butanodiol (BDDGE) é um composto orgânico com anéis de epóxi nas extremidades da cadeia e o ácido adípico (AcAdp), um ácido orgânico fraco com grupos carboxilos nas extremidades da cadeia (Figura 5.1). No possível mecanismo de reticulação do PVA com BDDGE, a abertura dos anéis acontece na presença de um ácido, uma base ou de radicais livres. Há formação de um carbocátion em cada anel, que se ligam à grupos hidróxilos do PVA, garantindo a reticulação do polímero. A reticulação a partir de ácidos orgânicos, já avaliada na literatura em sistemas aquosos com PVA [110, 111], acontece através da reação de esterificação. Uma molécula de água se forma a partir de cada ligação do ácido ao PVA.

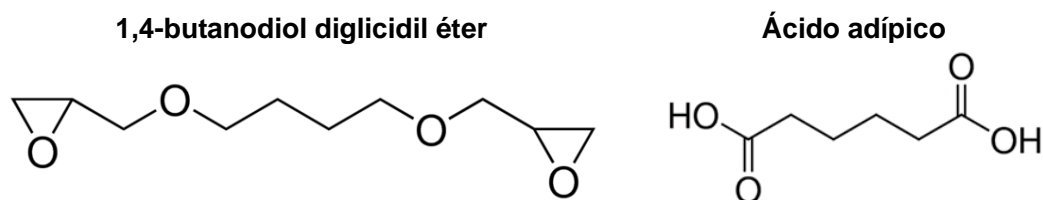


Figura 5.1. Moléculas dos agentes reticulantes testados com PVA.

Membranas de PVA sem catalisador foram preparadas, utilizando o novo método de preparação, com os agentes reticulantes sendo utilizados no lugar do HDI de modo a garantir um grau de reticulação de 14%.

Após verificada a possibilidade de dissolução de BDDGE e AcAdp na solução de solventes orgânicos DMF/DMSO, a aplicação dos reticulantes foi conduzida de duas formas distintas. Em uma primeira situação, o método de reticulação das membranas proposto na seção 4.2.3 é mantido, isto é, a membrana solidificada é imersa em uma solução, à parte, de solventes e reticulante. A essas membranas os códigos BDDGE1 e AcAdp1 foram atribuídos. Em uma segunda situação, o reticulante é adicionado à solução de solventes na qual o PVA é posteriormente dissolvido. As membranas foram codificadas como BDDGE2 e AcAdp2.

Nas duas situações, as membranas foram submetidas, antes da etapa de inversão de fases, à radiação gama (15 kGy) a temperatura ambiente durante 24 h com o objetivo de promover a formação de radicais livres que possibilitem que o BDDGE e o AcAdp interajam com a rede polimérica. Os raios gama constituem um tipo de radiação ionizante devido às altas energias que possuem.

Análises de FTIR foram realizadas para verificar a ocorrência da reticulação. O procedimento utilizado foi o descrito no item 5.2.3.1. Para além disso, um teste de dissolução, no qual pedaços da membrana são agitados com a mistura de solventes DMF/DMSO, foi realizado. Em caso de dissolução total, há indicação de insucesso do processo de reticulação, uma vez que o polímero reticulado é insolúvel em água e solventes orgânicos.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Caracterização das membranas

5.3.1.1 Espessura, diâmetro e massa

As propriedades físicas das membranas com relação à espessura (média e desvio padrão), diâmetro e massa estão apresentadas na Tabela 5.3. As medições foram feitas com as membranas inchadas em metanol seco. A caracterização da membrana PVA20OHYD2HDI14, obtida no Capítulo 4, foi acrescentada à tabela e será utilizada como referência para os resultados obtidos no presente capítulo.

Tabela 5.3. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.

Membrana	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
PVA20OHYD2HDI 20	1,18 ± 0,08	68	5,21
PVA 40 OHYD2HDI14	1,05 ± 0,05	69	4,15
PVA 20 OHYD2HDI 14	0,90 ± 0,04	66	3,89

A membrana com reticulação de 20% e a membrana com 40% de carga exibiram valores maiores de espessura, diâmetro e massa com relação à membrana de referência. As diferenças podem ser fundamentadas nos resultados da análise de reticulação e da modelação cinética, apresentados na sequência do trabalho.

5.3.1.2 SEM

As imagens da superfície catalítica e do corte lateral das membranas obtidas por microscopia eletrônica podem ser vistas nas Figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

Na imagem de superfície da Figura 5.4, verifica-se claramente o efeito da reticulação do PVA na membrana PVA20OHYD2HDI20, dando um aspeto rugoso à sua superfície. Alguns espaços livres são observados na superfície da PVA40OHYD2HDI14 (Figura 5.5). São possivelmente pequenas fissuras/fendas formadas devido a maior carga de catalisador e consequente aumento da rigidez da membrana.

Nas imagens com corte lateral, onde a camada catalítica está posicionada na parte superior da figura, verifica-se a estrutura compacta da matriz de PVA e a distribuição do catalisador ao longo da espessura das membranas. A espessura da membrana com reticulação de 20% aparenta ser inferior quando comparada à membrana PVA40OHYD2HDI14, entretanto, as amostras foram previamente secas à 80 °C sob vácuo durante 24 h, podendo diminuir os espaços livres da rede polimérica. A

membrana PVA40OHYD2HDI14, em razão de conter maior carga de catalisador, apresenta maior rigidez na sua estrutura, minimizando o efeito da secagem.

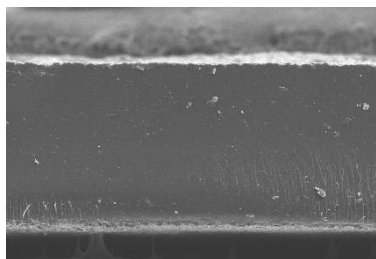


Figura 5.2. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA20OHYD2HDI20.

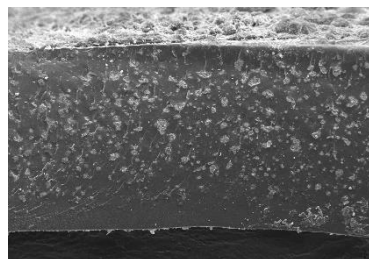


Figura 5.3. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana PVA40OHYD2HDI14.

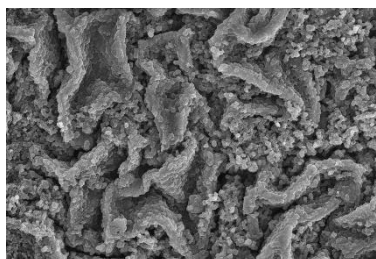


Figura 5.4. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA20OHYD2HDI20.

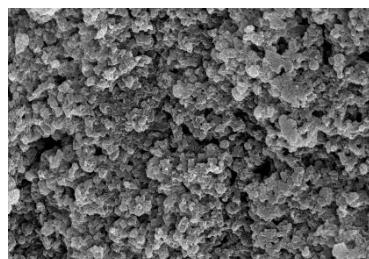


Figura 5.5. Imagem SEM (x1.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana PVA40OHYD2HDI14.

5.3.1.3 Swelling e ângulo de contato

A Tabela 5.4 traz os resultados (média e desvio padrão) das análises realizadas para determinação de grau de *swelling* e ângulo de contato das membranas. Os resultados da membrana de referência PVA20OHYD2HDI14, foram acrescentados à tabela.

Tabela 5.4. Resultados dos ensaios de *swelling* e da medição do ângulo de contato das membranas.

Membrana	Swelling (%)				Ângulo de contato (°)	
	Água	Metanol	Glicerol	Óleo de soja	Camada catalítica	Camada separativa
PVA20OHYD2HDI20	276 ± 6	189 ± 1	139 ± 5	35 ± 6	63,5 ± 0,5	57,5 ± 0,8
PVA40OHYD2HDI14	256 ± 2	139 ± 10	121 ± 11	27 ± 14	49,2 ± 1,5	35,2 ± 0,7
PVA20OHYD2HDI14	262 ± 6	152 ± 4	131 ± 5	44 ± 4	59,6 ± 0,1	56,3 ± 0,2

A membrana com 20% de reticulação apresentou grau de inchamento maior em todos os solventes quando comparada à membrana de referência, exceto em óleo de soja. O aumento observado nos ensaios de *swelling* com as moléculas menores (água, metanol e glicerol) indicam que, ao passar de 14% para 20% de reticulação, o HDI continuou tendo o efeito espaçador observado por Valentim [14]. Porém, a redução do *swelling* observada para o óleo de soja, indica que as cadeias do reticulante podem ter passado a constituir obstáculos à difusão das grandes moléculas de triglicéridos.

Apesar do aumento da capacidade de inchamento em água, houve uma ligeira diminuição na hidrofília da membrana PVA20OHYD2HDI20, resultado esperado devido à diminuição de grupos OH disponíveis na matriz polimérica.

Os resultados da Tabela 5.4 apontam para uma redução na capacidade de inchamento da membrana em todos os solventes com o aumento da carga de catalisador. É possível que haja um aumento da rigidez da estrutura polimérica. O elevado conteúdo de carga inorgânica pode causar restrições aos movimentos da rede além de certos limites.

As membranas ficam expostas (horas) ao ar ambiente antes e durante a análise de ângulo de contato. É esperado que a membrana com maior carga de CaO reaja com maior número de moléculas de água formando mais Ca(OH)_2 . Este, por sua vez, liga-se através de pontes de hidrogênio com os grupos OH do PVA, reduzindo a sua disponibilidade, e consequentemente, a afinidade do polímero com a gota de água depositada. A mesma explicação é válida para a diferença de ângulo de contato observada entre as camadas separativa e catalítica, sendo a segunda ligeiramente menos hidrofílica devido a maior concentração de CaO/Ca(OH)_2 .

5.3.1.4 FTIR

As mudanças na estrutura química do PVA foram avaliadas por espectroscopia de FTIR. As Figuras 5.6 e 5.7 exibem os espectros, baseados nas medidas de absorvância em escala arbitrária (e.a.), obtidos para as membranas PVA20OHYD2HDI20 e PVA40OHYD2HDI20, respectivamente. Em ambos os casos, foram incluídos os espectros obtidos através do método correspondente (FTIR ou FTIR-ATR) para a membrana de referência PVA20OHYD2HDI14.

As áreas dos picos atribuídas às ligações C=O das amidas (~ 1690 e $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) foram comparadas à área de um dos picos típicos da estrutura de PVA ($\sim 856 \text{ cm}^{-1}$) para análise semiquantitativa da eficiência da reticulação. As desconvoluções das curvas para obtenção dos valores individuais das áreas estão ilustradas nas Figuras D.1, D.2 e D.3 do ANEXO D. As razões das áreas calculadas encontram-se nas Tabelas 5.5 e 5.6.

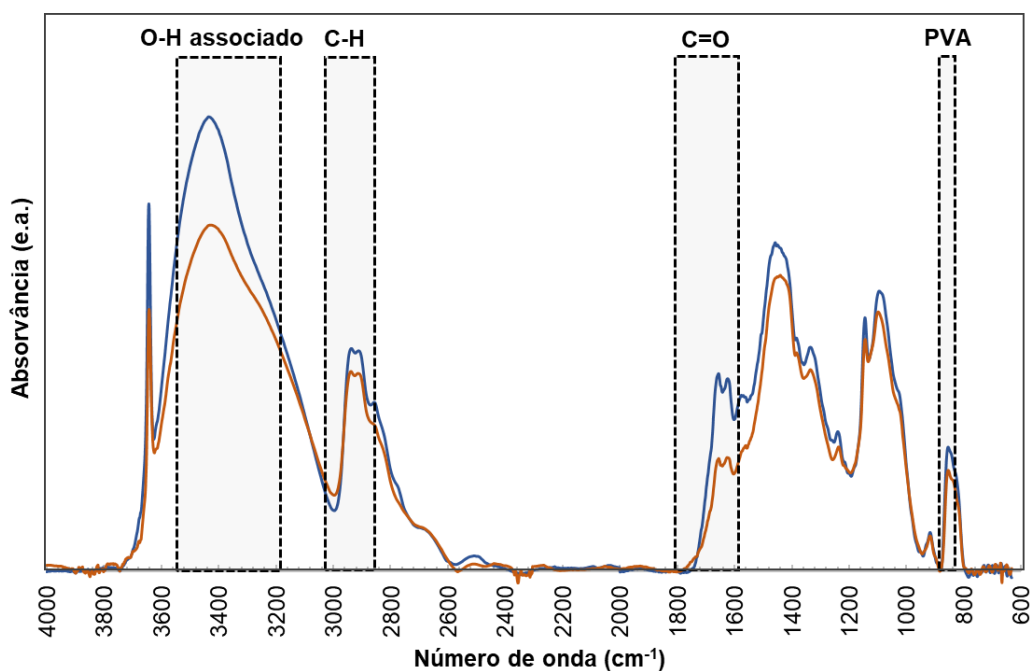


Figura 5.6. Espectros FTIR das membranas PVA20OHYD2HDI20 (—) e PVA20OHYD2HDI14 (—).

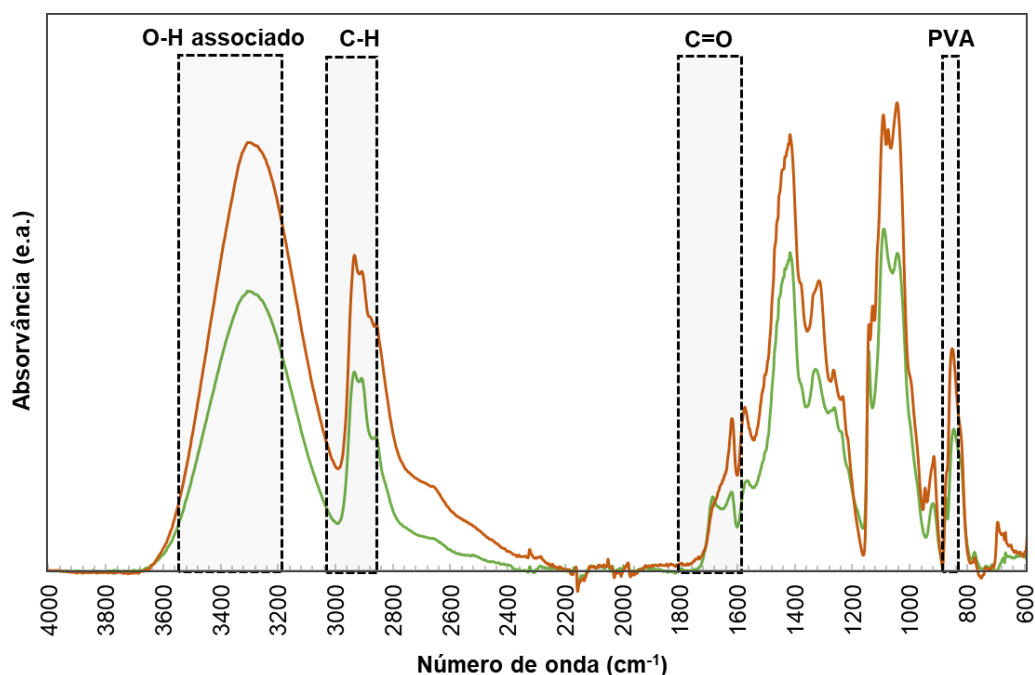


Figura 5.7. Espectros FTIR-ATR das membranas PVA40OHD2HDI14 (—) e PVA20OHD2HDI14 (—).

Tabela 5.5. Razões das áreas entre os picos 1690 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e o pico 856 cm^{-1} . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR (ANEXO D).

	ν_{1690}/ν_{856}	ν_{1650}/ν_{856}
PVA20OHD2HDI20	1,73	2,14
PVA20OHD2HDI14	1,19	1,37

Analisando a Figura 5.6 e os dados da Tabela 5.5, observa-se que de facto a razão entre os picos referentes às interações do reticulante HDI e o pico típico do PVA, que não sofre alteração com o processo de reticulação, é maior na membrana PVA20OHD2HDI20. Assumindo como padrão de reticulação a membrana PVA20OHD2HDI20 e considerando que há uma relação linear entre a razão dos picos e o grau de reticulação, é possível calcular a reticulação real da membrana PVA20OHD2HDI14, sendo o resultado igual a 13,3%, 0,7 pontos percentuais abaixo do pretendido.

Tabela 5.6. Razões das áreas entre os picos 1690 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e o pico 856 cm^{-1} . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR-ATR (ANEXO D).

	ν_{1690}/ν_{856}	ν_{1650}/ν_{856}
PVA40OHD2HDI14	0,56	0,44
PVA20OHD2HDI14	0,52	0,44

Aplicando este resultado na análise dos dados da Tabela 5.6, calcula-se a reticulação da membrana PVA40OHD2HDI14 com sendo 13,8%. Um valor muito próximo ao pretendido (14%).

5.3.2 Ensaios em reator de membrana

5.3.2.1 Testes catalíticos

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais dos ensaios de metanólise em reator de membrana, resultados que voltarão a ser discutidos com a aplicação do modelo cinético no item 5.3.2.2.

Os resultados da membrana de referência, com 14% de reticulação nominal e 20% de carga de OHYD2, foram plotados nos gráficos da Figura 5.8, sendo o primeiro (a) para comparação com os resultados da membrana em que somente a reticulação foi alterada para 20%, e o segundo (b), para comparação com os resultados da membrana em que somente a carga de catalisador foi alterada para 40%.

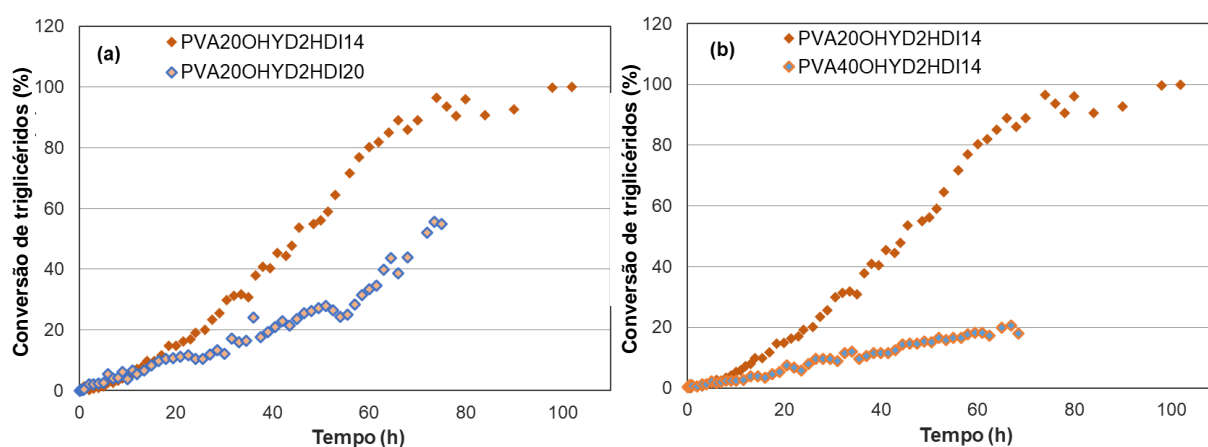


Figura 5.8. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana. Membrana PVA20OHYD2HDI14 (♦) comparada à (a) Membrana com grau de reticulação de 20% (◆) e à (b) Membrana com carga de OHYD2 de 40% (◆).

A membrana PVA20OHYD2HDI20 apresentou uma performance catalítica bastante inferior à membrana de referência, alcançando cerca de 60% de conversão em 75 h de reação. A explicação pode estar na limitação à expansão da difusividade imposta pelo próprio reticulante que impede, nos pontos de ancoragem, um afastamento superior ao comprimento da sua cadeia.

A diferença de performance da PVA40OHYD2HDI14 em comparação à membrana de referência foi ainda mais acentuada. A membrana alcançou apenas 20% de conversão em 70 h de reação. O número de sítios ativos disponíveis na membrana PVA40OHYD2HDI14 era consideravelmente maior, no entanto, a reduzida atividade catalítica pode ser explicada pela resistência à sorção dos triglicéridos pela membrana, causada pela maior concentração de carga inorgânica e pela presença da dupla camada protetora aplicada sobre a camada catalítica. A ausência de período de indução no experimento com a PVA40OHYD2HDI14 sugere a contribuição das partículas do catalisador à reticulação do polímero.

Ao final da reação, as quantidades em percentagens molares de FAME e óleo não reagido que permearam para a câmara do metanol foram determinados a partir dos dados experimentais (Tabela 5.7).

Tabela 5.7. Dados de permeação através da membrana nas reações de metanólise em reator de membrana.

Membrana	FAME permeado ^a (% mol/mol)	Óleo permeado ^b (% mol/mol)
PVA20OHYD2HDI20	8,7 ± 0,6	6,0 ± 1,9
PVA40OHYD2HDI14	17,9 ± 0,9	14,3 ± 3,4
PVA20OHYD2HDI14	3,0 ± 0,1	4,0 ± 0,5

^aCalculado com base na quantidade total de FAME formado na reação.^bCalculado com base na quantidade inicial de óleo de soja.

Considerando o desvio padrão, a membrana PVA20OHYD2HDI20 apresentou um valor de permeação de óleo ligeiramente superior ao da membrana de referência. Relativamente à permeação de FAME, o valor quase triplicou com o aumento da reticulação. Comportamentos que podem ser fundamentados no efeito espaçador do reticulante que facilita o transporte, especialmente de moléculas menores, como as de ésteres.

O aumento da carga de 20% para 40% de catalisador resultou no aumento da permeação de FAME em quase 6 vezes e no aumento da permeação de triglicéridos em 3,5 vezes. O resultado pode também ser explicado pela contribuição das partículas do catalisador à reticulação do PVA, e pela presença de fissuras, observadas nas imagens de SEM.

A permeação de glicerol para a câmara de óleo foi avaliada nas duas reações. Não tendo sido detetada sua ocorrência, é possível afirmar que as membranas são seletivas ao glicerol.

5.3.2.2 Aplicação do modelo cinético

O modelo cinético apresentado e validado no Capítulo 4 foi aplicado aos dados experimentais obtidos. A Tabela 5.8 traz os parâmetros da difusividade dos triglicéridos, os valores das difusividades iniciais dos triglicéridos (De_{T0}) e dos ésteres (De_{F0}) na camada catalítica e a difusividade dos ésteres na camada separativa (De_{FS}). O tempo de indução, a atividade das membranas (r_{max}) e o número de Peclet inicial para os triglicéridos (Pe_{T0}) foram igualmente tabelados. A fins de comparação, os resultados da membrana de referência, PVA20OHYD2HDI14, foram acrescentados à tabela.

Tabela 5.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, número de Peclet inicial para os triglicéridos (Pe_{T0}), período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).

Membrana	α	β	γ	De_{T0} (dm^2/h)	De_{F0} (dm^2/h)	De_{FS} (dm^2/h)	Pe_{T0}	Período de Indução (h)	r_{max} ($mol/g_{cat}.h$)
PVA20OHYD2HDI20	13,9	0,97	1,20	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	247,8	~0	4,9
PVA40OHYD2HDI14	7,0	1,10	1,80	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	284,1	~0	1,0
PVA20OHYD2HDI14	22,0	1,20	1,90	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	17,7	4 - 5	8,6

O período de indução, definido como o espaço de tempo no qual a velocidade de reação é quase nula, é praticamente inexistente nas duas reações.

No início da reação com a membrana de referência PVA20OHYD2HDI14, apenas um reduzido número de moléculas de triglicéridos consegue penetrar na rede do polímero, pelo que, nesse período de tempo, a velocidade de reação é desprezável. As moléculas de glicerol formadas, entretanto, começam logo a interagir com as cadeias de polímero, resultando em um aumento da velocidade de

reação ao fim de 4-5 h. De acordo com os valores de De_{T0} e Pe_{T0} (Tabela 5.8), no caso da membrana com reticulação de 20%, devido ao efeito espaçador do reticulante, a penetração inicial dos triglicéridos é melhor. Em consequência, a velocidade inicial de reação é superior. As moléculas de glicerol formadas podem ligar-se aos grupos OH do PVA, mas sem efeito significativo no afastamento das cadeias, pois estas estão, à partida, afastadas. Este efeito, e o consequente aumento na velocidade de reação, só começam a ser observados passadas mais de 50 h, quando já há uma acumulação de glicerol suficientemente grande. Porém, o efeito é limitado pelo próprio reticulante, que impede, nos pontos de ancoragem, um afastamento superior ao comprimento da sua própria cadeia carbonada. Isto resulta numa menor velocidade máxima de reação.

No caso da membrana PVA40OHD2HDI14, a explicação para a redução do período de indução pode estar na possível contribuição das partículas do catalisador à reticulação do PVA. Devido ao aumento da carga de catalisador e consequente aumento de rigidez da estrutura polimérica, é possível também que pequenas fissuras tenham se formado na membrana, como visto nas imagens de SEM.

A hipótese que sugere maior espaçamento da rede, seja devido a aumento da reticulação ou da carga de catalisador, fundamenta-se principalmente na acentuada diferença entre os valores de Pe_{T0} da membrana de referência (17,7) e das membranas PVA20OHD2HDI20 (247,8) e PVA40OHD2HDI14 (284,1). No caso das últimas duas, o resultado indica que o transporte das moléculas de triglicéridos acontece principalmente por convecção. Os altos valores de permeação de óleo não reagido apresentados na Tabela 5.7 corroboram a hipótese, bem como os resultados referentes à permeação de FAME, uma vez que a componente convectiva afeta o transporte de todas as espécies envolvidas.

Os efeitos da convecção são ainda mais pronunciados na membrana PVA40OHD2HDI14, com o consequente decréscimo da velocidade de reação. A velocidade máxima é atingida, com uma ordem aparente próxima de zero, ou seja, a velocidade permanece constante.

Os valores de De_{F0} e De_{FS} das membranas PVA20OHD2HDI20 e PVA40OHD2HDI14 são inferiores aos respetivos valores da membrana de referência. Porém, é preciso alguma atenção ao olhar estes valores, pois o ajuste mantém-se para uma vasta gama de valores de De_{F0} , desde que a razão De_{F0}/De_{FS} se mantenha constante. Isto deixa de se verificar, e há perda de sensibilidade paramétrica, quando De_{F0} é maior que $9,0 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{h}$ no caso da membrana PVA20OHD2HDI20 e maior que $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{h}$ no caso da PVA40OHD2HDI14, que são os valores tabelados (Tabela 5.8).

Os gráficos com o modelo cinético ajustado aos dados da reação com a PVA20OHD2HDI20 relativamente à conversão de triglicéridos (%), permeação de FAME (mmol) e permeação de triglicéridos (mmol) estão ilustrados, respetivamente, nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11. Os gráficos correspondentes da membrana PVA40OHD2HDI14 estão nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14. É possível verificar uma boa correlação entre os dados e o modelo nos gráficos. A permeação de glicerol adicionado na preparação das membranas foi observada nas duas reações, não sendo possível ajustar o modelo aos dados experimentais do glicerol (ANEXO E).

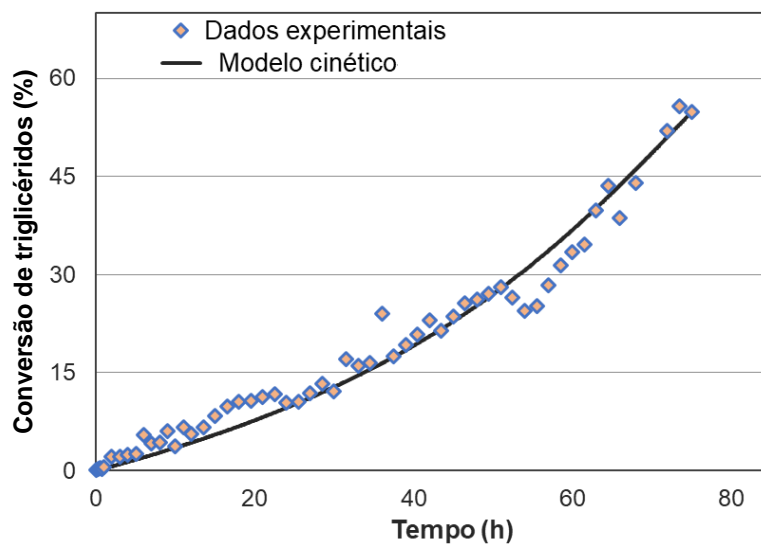


Figura 5.9. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA20OHYD2HDI20.

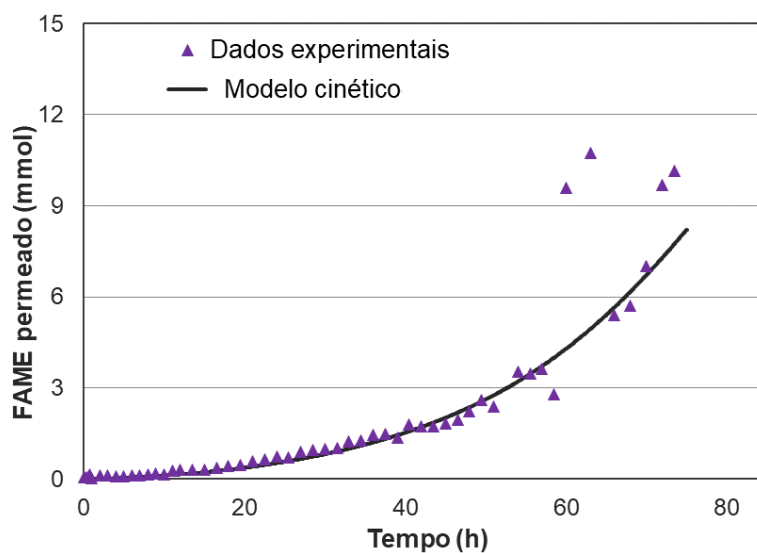


Figura 5.10. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de FAME na membrana PVA20OHYD2HDI20.

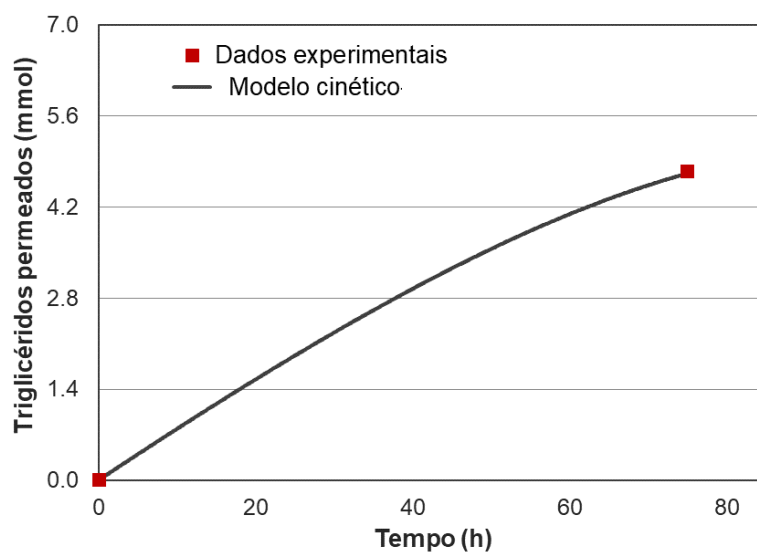


Figura 5.11. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de óleo não reagido na membrana PVA20OHYD2HDI20.

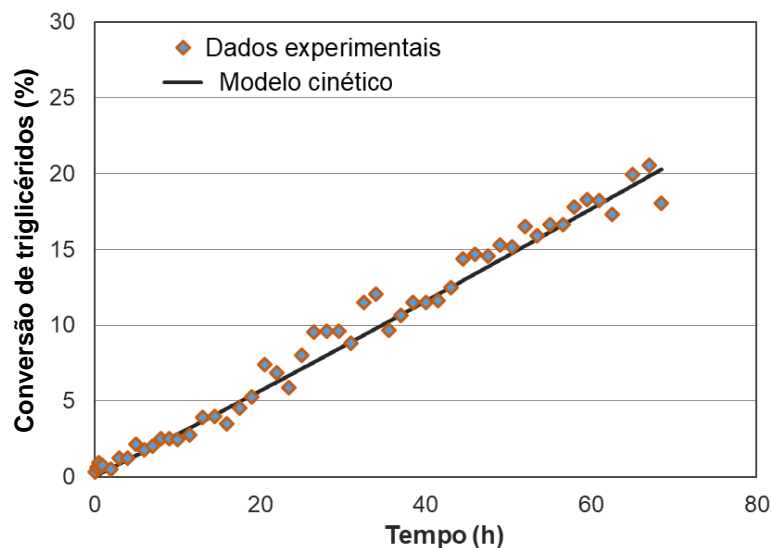


Figura 5.12. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana PVA40OHYD2HDI14.

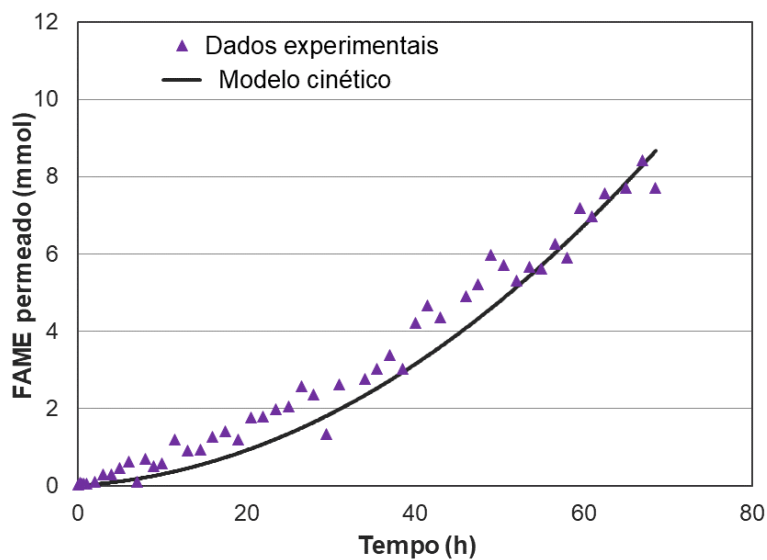


Figura 5.13. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de FAME na membrana PVA40OHYD2HDI14.

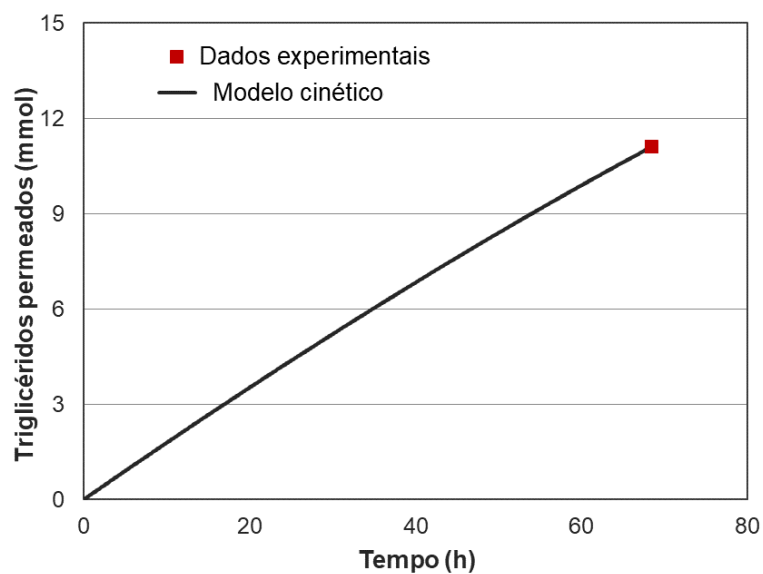


Figura 5.14. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de óleo não reagido na membrana PVA40OHYD2HDI14.

5.3.2.3 Estudo da lixiviação do CaO

Ao final de cada reação, o conteúdo do balão de óleo foi queimado para quantificação do CaO lixiviado. Os resultados correspondentes aos ensaios das membranas PVA20OHYD2HDI20 e PVA40OHYD2HDI14 foram calculados com base na massa de OHYD2 adicionada inicialmente, 0,2 g e 0,4 g, respectivamente. Os valores obtidos foram plotados em um gráfico (Figura 5.15), juntamente com os demais resultados obtidos no estudo do Capítulo 4, para uma melhor comparação.

Considerando o tempo das reações, a perda de catalisador não aparenta ter sido reduzida com o aumento da reticulação de 14% (PVA20OHYD2HDI14) para 20% (PVA20OHYD2HDI20). Entretanto, a camada protetora mais espessa de PVA aplicada sobre a camada separativa da membrana PVA40OHYD2HDI20 contribuiu para uma melhor retenção do catalisador, reduzindo sua perda em 5 pontos percentuais.

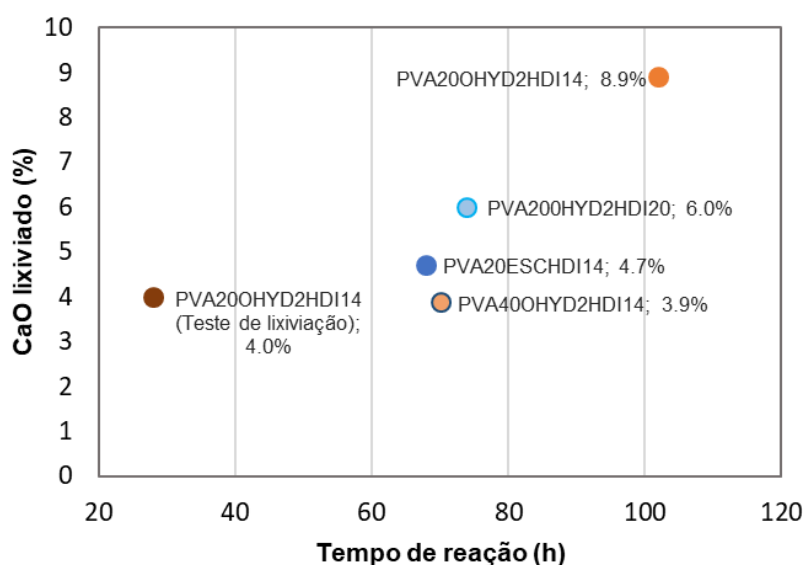


Figura 5.15. Estudo da lixiviação de catalisador para o balão de óleo das reações em reator de membrana.

5.3.3 Avaliação de novos reticulantes

Os compostos orgânicos éter diglicídico do 1,4-butanodiol (BDDGE) e ácido adípico (AcAdp) foram testados como agentes reticulantes da membrana de PVA. Para tanto, quatro membranas foram preparadas e submetidas à radiação gama: BDDGE1, BDDGE2, AcAdp1 e AcAdp2. O número indica o método de aplicação do reticulante. O gráfico da Figura 5.16 apresenta os resultados das análises de FTIR. O espectro da membrana reticulada com HDI, PVA20OHYD2HDI14, foi também adicionado.

Tomando como referência o espectro da PVA20OHYD2HDI14, nota-se, nas demais membranas, um decréscimo na intensidade do pico referente às ligações de O-H resultante de associação polimérica ($3400-3200\text{ cm}^{-1}$). Chama atenção ainda, o surgimento de picos entre 1740 e 1700 cm^{-1} identificados como sendo vibrações das duplas ligações ($\text{C}=\text{O}$) de carbonilas de aldeídos e cetonas.

A incidência de radiação ionizante transfere energia aos átomos da rede polimérica, provocando modificações na estrutura macromolecular do polímero. As modificações podem resultar em reticulação da rede ou na cisão das matrizes poliméricas. A preponderância de uma ou outra depende da estrutura dos polímeros, da dose de radiação aplicada, das condições de ensaio e da presença de aditivos.

Segundo Michal et. al [112], as reações de cisão do PVA resultam na formação de moléculas que vão desde fragmentos menores da matriz de PVA, até pequenas moléculas, como aldeídos e cetonas. Zhang and Yu [113], em análise dos produtos da cisão da matriz de PVA apontam para formação de cetonas e/ou enóis.

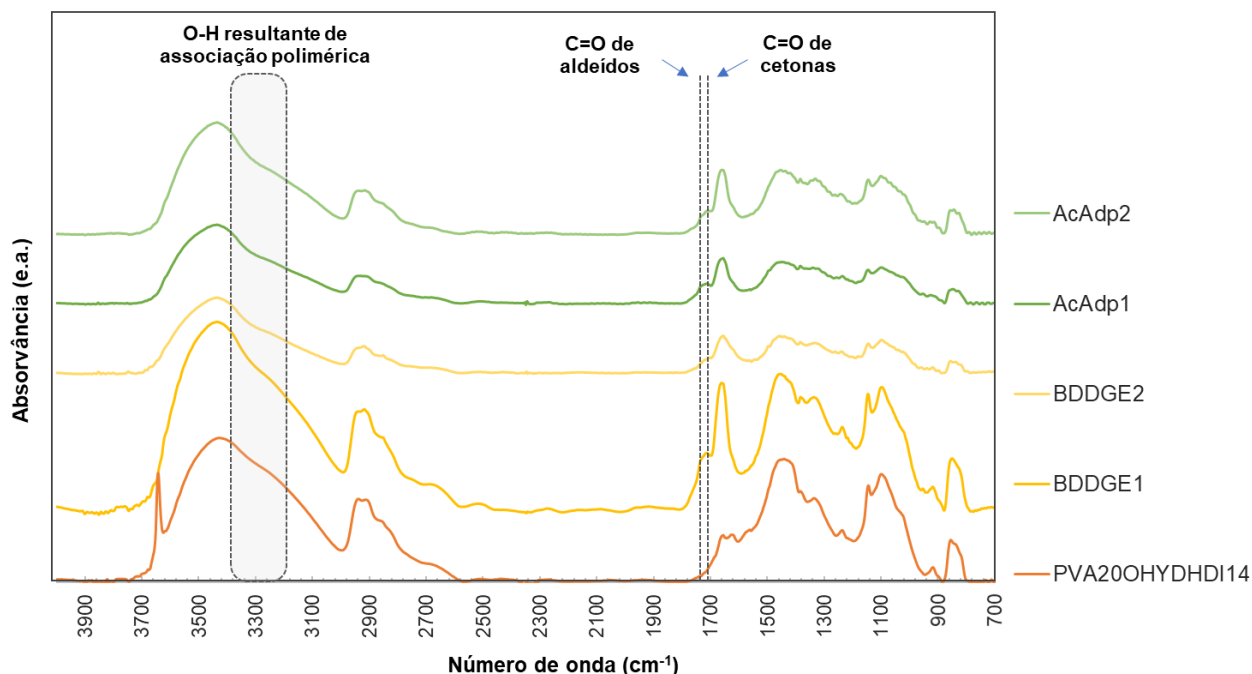


Figura 5.16. Espectros FTIR das membranas de PVA reticuladas (14%) com 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDGE1 e BDDGE2), com ácido adípico (AcAdp1 e AcAdp2) e com HDI (PVA20OHYD2HDI14).

A fim de confirmar o insucesso, apontado pelas análises de FTIR, do processo e do uso dos agentes de reticulação propostos nos estudos deste capítulo, amostras das membranas foram suspensas em uma mistura de solventes DMF/DMSO, permanecendo sob agitação por alguns minutos. Observou-se a degradação total das amostras, confirmando a não reticulação do PVA.

5.4 Conclusões

No âmbito do presente capítulo, foram preparadas duas membranas: PVA20OHYD2HDI20 (20% de carga de CaO, 20% de reticulação) e PVA40OHYD2HDI14 (40% de carga de CaO, 14% de reticulação). Ambas foram devidamente caracterizadas e tiveram suas performances catalíticas avaliadas através de reações com óleo de soja em reator de membrana para a síntese de biodiesel.

Os resultados obtidos no estudo de reticulação deste trabalho, juntamente com resultados dos demais trabalhos do grupo realizados até então, indicam que a aplicação de HDI até 14% de reticulação permite afastar as matrizes poliméricas de PVA, facilitando e contribuindo positivamente para o transporte dos reagentes na membrana. Quando a reticulação aumenta para 20%, o efeito espaçador continua sendo observado através do aumento da permeação dos triglicéridos por difusão e convecção. Ocorre, por essa razão, eliminação do período de indução, o qual teve duração de 4-5 h na reação com a membrana de reticulação de 14% (PVA20OHYD2HDI14). Entretanto, o aumento drástico do transporte por convecção dos triglicéridos conduziu à perda de atividade catalítica da membrana PVA20OHYD2HDI20. A reação alcançou quase 60% de conversão de triglicéridos em

aproximadamente 75 h de reação. Houve redução de cerca de 40% na atividade catalítica em comparação à membrana de referência PVA20OHYD2HDI14.

A membrana PVA40OHYD2HDI14 apresentou uma diferença de performance ainda maior quando comparada à membrana de referência, alcançando apenas 20% de conversão em 70 h de reação. Neste caso, os efeitos da convecção foram muito mais pronunciados, com o consequente decréscimo da velocidade de reação. A maior resistência à sorção dos componentes na membrana devido à maior concentração de carga inorgânica e/ou da dupla camada protetora de PVA aplicada sobre a camada catalítica podem ter contribuído para a redução da atividade da membrana.

Verificou-se através de análises experimentais que houve permeação total de glicerol para o balão do resíduo reacional nas duas reações. Entretanto, não foi possível ajustar o modelo aos dados experimentais por haver permeação de glicerol introduzido durante o método de preparação.

O aumento da reticulação não teve efeito sobre a retenção de catalisador, ao contrário da dupla camada protetiva que, apesar de representar uma resistência ao transporte de triglicéridos, reduziu em 56% a perda de catalisador durante a reação.

Os compostos éter diglicídico do 1,4-butanodiol e ácido adípico, testados como reticulantes do PVA em sistema de solventes orgânicos, não obtiveram sucesso devido à degradação do polímero com a aplicação de radiação gama. A radiação foi aplicada com o intuito de possibilitar a abertura dos anéis de époxi do BDDGE e a ativação da carbonila do ácido, necessárias ao processo de reticulação.

Assim, na sequência do trabalho, a membrana PVA20OHYD2HDI14 continuará como referência, uma vez que os resultados com maior reticulação e maior carga de catalisador não apontaram melhorias na performance catalítica. O HDI permanece como agente reticulante do sistema.

6. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA:

Estudo com Biopolímero

6.1 Introdução e Objetivo

6.1.1 Biopolímeros na produção de membranas

Os biopolímeros, quando comparados aos polímeros sintéticos, oferecem vantagens como, biodegradabilidade, uso de fontes renováveis e possível comestibilidade [114]. Membranas biopoliméricas têm sido amplamente estudadas para aplicação na área alimentícia, na preparação de embalagens e filmes protetores de alimentos, além de destacarem-se como material constituinte de membranas de hidrogéis que, por possuírem capacidade de adsorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos, apresentam um amplo leque de aplicabilidade [90, 115].

Não há registo da utilização de biopolímeros em membranas catalíticas para a produção de biodiesel. Entretanto, a aplicação do material na totalidade da composição ou em blendas com polímeros inorgânicos ou sintéticos, pode alterar as propriedades da membrana no que se refere à porosidade e ao balanço hidrofílico-hidrofóbico.

Em testes preliminares no âmbito do presente trabalho, três biopolímeros, nomeadamente goma de alfarroba, quitosana e kappa-carragenana, foram avaliados quanto a possibilidade de dissolução na solução de solventes orgânicos DMF/DMSO. Observando o comportamento de cada material, diferentes temperaturas, tempos de agitação e concentrações poliméricas foram testados, mas somente a k-carragenana obteve resultado positivo. Assim, k-carragenana foi aplicada neste capítulo em blendas com o PVA. A produção de membranas 100% k-carragenana para produção de biodiesel constituiu a base de pesquisa de uma dissertação de mestrado do grupo, fora do plano de trabalho desta tese.

As carragenanas são substâncias mucilaginosas presentes na parede das algas vermelhas Rhodophyceae. Apresentam moléculas grandes e altamente flexíveis que se enrolam e formam estruturas helicoidais. A carragenana do tipo kappa possui cadeia constituída a partir do monómero galactose, com moléculas alternadas de D-galactose e 3,6-anidro-galactose. O teor de sulfato de éster varia de 25 a 28% (Figura 6.1) [116 - 118].

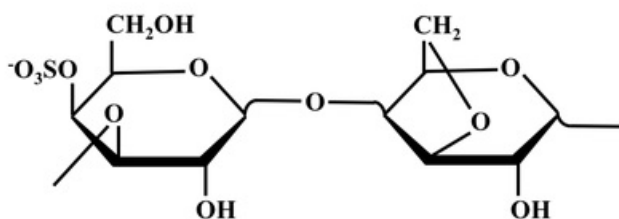


Figura 6.1. Fórmula estrutural da carragenana do tipo kappa.

6.1.2 Objetivo

Nos estudos do Capítulo 6, membranas catalíticas compósitas preparadas com blendas de PVA e k-carragenana (KCA) e reticuladas com HDI foram testadas na síntese de biodiesel buscando melhorar o balanço entre atividade catalítica e seletividade relativamente aos resultados alcançados até então.

Em um primeiro momento, membranas com diferentes composições percentuais de massa de PVA e KCA foram preparadas, caracterizadas e avaliadas quanto à atividade em reações batelada. A membrana com melhor resultado foi testada em sistema com reator de membrana.

6.2 Experimentos

6.2.1 Materiais

As cascas de ostras foram coletadas em restaurantes locais e o óleo de soja adquirido em mercado local. Os demais reagentes estão listados e descritos na Tabela 6.1. O PVA foi previamente seco a 100 °C por 24 h em estufa à vácuo e os solventes DMF e DMSO permaneceram armazenados com peneiros moleculares ativos, procedimentos necessários para evitar a presença de água no sistema.

Tabela 6.1. Reagentes utilizados na execução das atividades do Capítulo 6.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante
Acetona	C ₃ H ₆ O	Fisher Chemical
Álcool benzílico	C ₇ H ₈ O	Fluka
Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	Panreac
Dimetilsulfóxido (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	Carlo Erba Reagents
Glicerol (99,5%)	C ₃ H ₈ O ₃	Scharlau
Hidróxido de sódio	NaOH	Akzo Nobel
k-carragenana	(C ₂₄ H ₃₆ O ₂₅ S ₂ ⁻²) _n	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₄ O	Sigma-Aldrich
N,N-Dimetilformamida (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Carlo Erba Reagents
Poli(álcool vinílico) (PVA) ≥99% hidrolisado, 89.000-98.000 g/mol	(C ₂ H ₄ O) _n	Sigma-Aldrich
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	Sigma-Aldrich

6.2.2 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas com base no método descrito na seção 4.2.3, porém com alterações devido a adição de KCA.

Foram testadas diferentes composições em massa para as blendas de PVA e KCA, no entanto, o biopolímero dissolvido em solventes orgânicos gelifica em altas concentrações e prende-se às paredes de vidro do erlenmeyer. Assim, por uma questão operacional, buscando minimizar a perda de polímero, a máxima concentração de KCA utilizada foi 20% com relação à massa total polimérica. A etapa de imersão em glicerol não foi aplicada às membranas testadas em sistema batelada.

Segue a sequência de passos da preparação das membranas deste capítulo:

1. Preparar solução com massa pré-determinada de PVA, 12,3 mL de DMF e 3 mL de DMSO em um erlenmeyer;
2. Aquecer solução e manter sob agitação magnética por 15 min após temperatura da placa alcançar 110 °C, ou até dissolução total do polímero;
3. Reduzir a temperatura da placa para 90 °C, e só então adicionar a quantia pré-determinada de KCA;
4. Agitar sob aquecimento até dissolução do KCA (alguns instantes);
5. Adicionar o catalisador. Deixar sob agitação e aquecimento no máximo 5 min;
6. Entornar a solução (90 °C) sobre a placa de teflon resfriada e na presença de N₂ líquido. Aguardar formação de filme (alguns instantes) cuidando nivelamento;
7. Manter sob refrigeração (\pm -15 °C) em caixa com humidade controlada por 2 h;
8. Preparar camada protetora: solução com 0,5 g de PVA + 6,2 mL DMF + 1,5 mL DMSO sob agitação magnética a 110 °C;
9. Retirar caixa com membrana da refrigeração, porém só a abrir quando a temperatura estiver próxima da temperatura ambiente, e então, descolar membrana da placa de teflon e virá-la, garantindo que a camada catalítica fique exposta;
10. Pincelar camada protetora aquecida sobre camada catalítica da membrana com ajuda de um pincel. Manter sob refrigeração (\pm -15 °C) por 2 h;
11. Imergir a membrana em solução previamente preparada e refrigerada de DMF e DMSO 80:20 (v/v) com a quantidade pretendida de reticulante HDI e mantê-la imersa por pelo menos 12 horas;
12. Imergir a membrana reticulada em metanol seco trocando o solvente a cada 30 min durante 2 h (inversão de fases);
13. Imergir a membrana em glicerol e mantê-la imersa por 24 h;
14. Imergir a membrana em metanol seco e mantê-la imersa por aproximadamente 48 h, utilizando-a em seguida.

6.2.2.1 Codificação das membranas

A seguinte codificação é utilizada para as membranas produzidas com blendas de PVA/KCA, carga de OHYD2 de 20% e reticulação com HDI de 14%:

xxPVAyyKCA20OHYD2HDI14 ou **xxPVAyyKCA**

xx: percentual em massa de PVA, com relação a carga polimérica total

yy: percentual em massa de KCA, com relação a carga polimérica total

Para os estudos propostos, foram produzidas membranas com as descrições contidas na Tabela 6.2

Tabela 6.2. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 6.

Membrana	Composição polimérica		Massa de OHYD2 ^a	Volume de HDI ^b
	PVA	KCA		
95PVA05KCA20OHYD2HDI14	0,95 g	0,05 g	0,2002 g	250 µL
90PVA10KCA20OHYD2HDI14	0,90 g	0,10 g	0,2009 g	250 µL
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	0,80 g	0,20 g	0,2007 g	250 µL

^aMassa de catalisador calculada de modo a obter carga de 20%.

^bVolume de HDI calculado de modo a obter reticulação de 14%.

6.2.3 Caracterização das membranas

As membranas catalíticas foram caracterizadas pela medição de espessura, diâmetro, massa, grau de *swelling* e ângulo de contato, e através das imagens de SEM. Os procedimentos utilizados estão descritos no Capítulo 4. Ainda foram realizadas análises de FTIR e análise elementar.

6.2.3.1 FTIR

Os espectros FTIR foram obtidos com o equipamento Perkin-Elmer, FT-IR Spectrum 1000. Os espectros, obtidos na gama 4000-600 cm⁻¹, têm resolução de 1 cm⁻¹. A preparação das amostras consistiu na redução de tamanho com auxílio de um almofariz na presença de N₂ líquido e secagem em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h. Foram preparadas então, pastilhas com a amostra (10% m/m) e KBr seco.

6.2.3.2 Análise Elementar

A Análise Elementar é uma técnica empregada para a determinação dos teores de carbono, nitrogênio e enxofre da amostra. O Analisador Elementar Thermo Finnigan-CE Instruments Flash EA 1112 CHNS series foi utilizado. A preparação das amostras consistiu na secagem em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h e na redução de tamanho com auxílio de um almofariz.

6.2.4 Testes catalíticos

6.2.4.1 Testes em reator batelada

A atividade catalítica das membranas foi primeiramente avaliada através de reações de transesterificação em reator batelada com óleo de soja (2 mL) e metanol seco (120 mL). As membranas foram cortadas em pequenos pedaços e adicionadas à mistura, a qual foi mantida sob agitação magnética em banho de óleo a 60 °C. Undecano foi utilizado como padrão interno. As amostras coletadas foram separadas do catalisador e da fase não reagida de óleo por centrifugação e analisadas em equipamento de cromatografia gasosa (KONIK, HRGC 3000C), equipado com coluna capilar BGB-1 (30 m X 0,25 mm) e detetor de ionização de chama. O estudo cinético foi realizado com a aplicação do modelo apresentado no Capítulo 3.

6.2.4.2 Teste em reator de membrana

A membrana que apresentou o melhor resultado na série de reações em batelada foi testada em reator de membrana, utilizando procedimentos e sistema descritos na seção 4.2.6. Amostras foram coletadas no balão de alimentação do óleo e no balão de resíduos do metanol ao longo de 70 h. As análises para avaliar conversão de triglicéridos e permeação de FAME, glicerol e óleo não reagido foram realizadas. O modelo cinético apresentado no Capítulo 4 foi aplicado aos dados para ajuste das curvas e obtenção dos parâmetros.

6.2.4.3 Estudo da lixiviação do CaO

A fim de dar continuidade ao estudo de lixiviação do CaO, a perda do catalisador em todas as reações foi quantificada. Ao final das reações em batelada, o excesso de metanol foi evaporado em rotaevaporador e o conteúdo restante queimado em mufla a 900 °C com sistema de exaustão. Da mesma forma, foi queimado também, o conteúdo do balão do óleo ao final da reação em reator de membrana.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Caracterização das membranas

6.3.1.1 Espessura, diâmetro e massa

As propriedades físicas das membranas com relação à espessura (média e desvio padrão), diâmetro e massa estão apresentadas na Tabela 6.3. As medições foram feitas com as membranas inchadas em metanol seco. A caracterização da membrana PVA20OHYD2HDI14, obtida no Capítulo 4, foi acrescentada à tabela e será utilizada como referência para os resultados obtidos no presente capítulo.

Tabela 6.3. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.

Membrana	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
95PVA05KCA20OHYD2HDI14	0,94 ± 0,03	70	-
90PVA10KCA20OHYD2HDI14	0,95 ± 0,03	72	-
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	0,96 ± 0,05	75	5,45
PVA20OHYD2HDI14	0,90 ± 0,04	66	3,89

* Membrana preparada sem a etapa de imersão em glicerol.

Observa-se na Tabela 6.3 que os volumes das membranas com blendas de PVA/KCA são maiores que o volume da membrana preparada somente com PVA e tendem a aumentar com a concentração de KCA. O KCA, por constituir-se de moléculas grandes e formar estruturas helicoidais, garante maior espaçamento e volume da matriz polimérica. A Figura 6.2 traz uma montagem com as fotos das membranas antes das reações.



Figura 6.2. Montagem com fotos das membranas com blendas de PVA/KCA.

6.3.1.2 SEM

As imagens dos cortes laterais das membranas obtidas por microscopia eletrônica podem ser vistas nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, e as imagens das superfícies catalíticas, nas Figuras 6.6, 6.7 e 6.8.

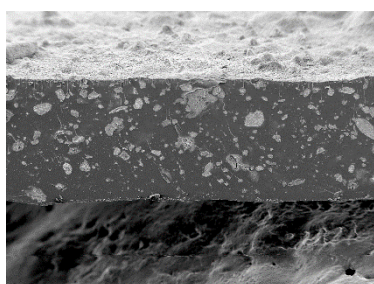


Figura 6.3. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana 95PVA05KCA20OHYD2HDI14.

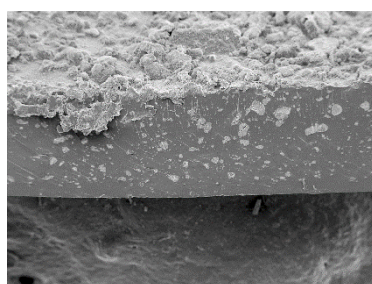


Figura 6.4. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana 90PVA10KCA20OHYD2HDI14.

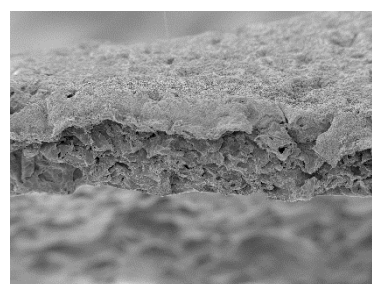


Figura 6.5. Imagem SEM (x70, 15 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.

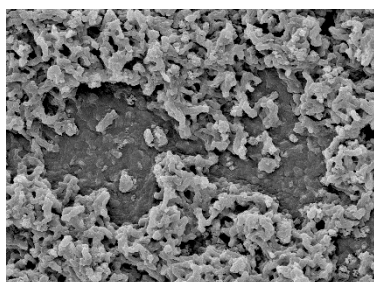


Figura 6.6. Imagem SEM (x3.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana 95PVA05KCA20OHYD2HDI14.

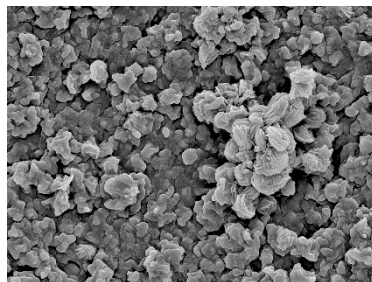


Figura 6.7. Imagem SEM (x3.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana 90PVA10KCA20OHYD2HDI14.

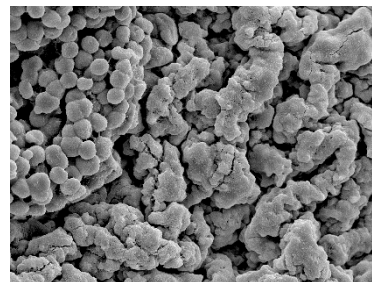


Figura 6.8. Imagem SEM (x3.000, 15 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.

Há uma diferença significativa na estrutura das membranas com KCA relativamente às membranas de PVA vistas ao longo desta tese. É possível observar a presença de fendas nas superfícies das membranas e, mais claramente, ao longo de praticamente toda a espessura da membrana preparada com maior concentração de KCA (Figuras 6.5 e 6.8). Já a membrana 95PVA05KCA20OHYD2HDI14 tem sua estrutura mais próxima da forma densa expectável para

membranas de PVA e observada na membrana de referência PVA20OHYD2HDI14. Essa observação justifica as membranas apresentarem aspectos diferentes nas fotos da Figura 6.2.

Nota-se um aparente decréscimo na espessura das membranas com o aumento da concentração de KCA, entretanto, as amostras foram previamente secas à 80 °C sob vácuo, causando contração da membrana. O efeito da secagem é maior quanto maior a porosidade da membrana.

6.3.1.3 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar mostram que as membranas contêm enxofre variando na ordem 80PVA20KCA (0,15%) < 90PVA10KCA (1,43%) < 95PVA05KCA (1,77%). Como o elemento está presente na molécula de KCA, esperava-se encontrar uma concentração variando na ordem inversa.

A Figura 6.9 traz a foto do resíduo da etapa de inversão de fases da membrana 80PVA20KCA. Tendo sido observada, nos resíduos das três membranas, a presença de um precipitado branco como o da Figura 6.9, é possível concluir através dos resultados expostos da análise elementar, que trata-se de parte do KCA adicionado na preparação das membranas. Ou seja, O KCA provavelmente não forma ligações fortes com o PVA e acaba sendo carregado junto com os solventes orgânicos no processo de inversão de fases.

A membrana com maior concentração de PVA (95PVA05KCA) resultou na amostra com maior teor de enxofre. O resultado indica que a concentração de PVA afeta a retenção de KCA na matriz, não por causa das ligações químicas que se formam entre os polímeros, mas possivelmente devido a rigidez da estrutura do PVA.

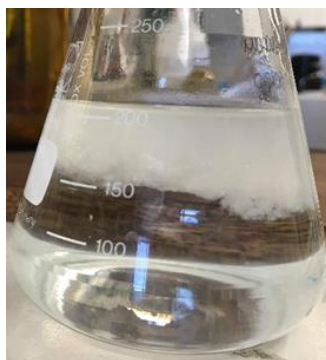


Figura 6.9. Resíduo da etapa de inversão de fases da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14.

A eliminação do KCA após a solidificação da membrana deixa espaços livres na estrutura polimérica. O resultado explica a estrutura esponjosa observada nas imagens SEM das membranas, especialmente na 80PVA20KCA, preparada com a maior concentração de KCA.

6.3.1.4 Swelling e ângulo de contato

Os resultados (média e desvio padrão) das análises realizadas para determinação de grau de *swelling* e ângulo de contato das membranas encontram-se na Tabela 6.4. Os resultados dos ensaios de *swelling* em óleo não foram considerados por apresentarem um desvio padrão muito elevado. Os resultados da membrana de referência foram acrescentados à tabela para fins comparativos.

Observa-se um aumento da capacidade de inchamento, em água, metanol e glicerol, com o aumento da concentração de KCA. O aumento pode ser explicado pela presença de espaços vazios observados nas imagens de SEM, os quais facilitam o transporte das moléculas de solvente através da estrutura polimérica. O ângulo de contato sofre um decréscimo com a adição do KCA, material hidrofílico, na composição da membrana.

Comparando os resultados da membrana com 5% m/m de KCA (95PVA05KCA20OHYD2HDI14) aos da membrana com 100% de PVA (PVA20OHYD2HDI14), nota-se que, mesmo a baixas concentrações, a presença do biopolímero na preparação da membrana afeta sua estrutura.

Tabela 6.4. Resultados dos ensaios de *swelling* e da medição do ângulo de contato das membranas.

Membrana	Swelling (%)			Ângulo de contato (°)	
	Água	Metanol	Glicerol	Camada catalítica	Camada separativa
95PVA05KCA20OHYD2HDI14*	576 ± 3	282 ± 3	232 ± 3	-	-
90PVA10KCA20OHYD2HDI14*	614 ± 7	303 ± 2	273 ± 10	-	-
80PVA20KCA20OHYD2HDI14*	847 ± 3	428 ± 6	407 ± 9	45,9 ± 1,4	43,8 ± 2,8
PVA20OHYD2HDI14	262 ± 6	152 ± 4	131 ± 5	59,6 ± 0,1	56,3 ± 0,2

* Membrana preparada sem a etapa de imersão em glicerol.

6.3.1.5 FTIR

Os espectros de FTIR das membranas com blendas de PVA/KCA, bem como da membrana de referência, estão apresentados na Figura 6.10.

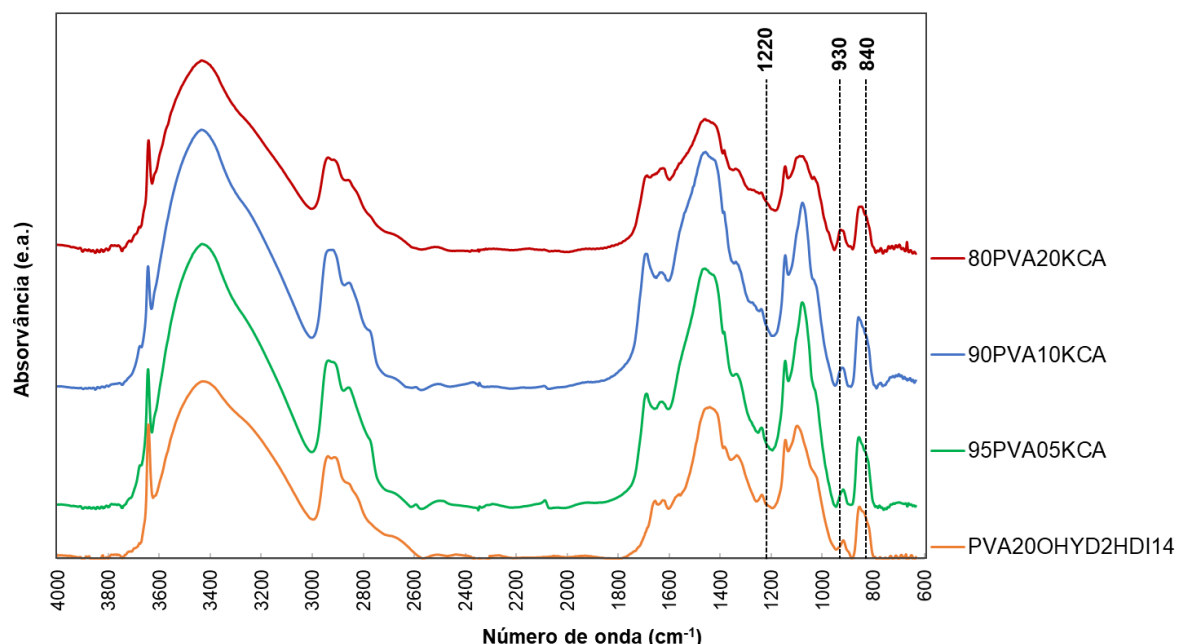


Figura 6.10. Espectros FTIR da membrana de referência (PVA20OHYD2HDI14) e das membranas com blendas de PVA/KCA (20% de carga de OHYD2, 14% de reticulação com HDI). Destaque para as posições de picos típicos da estrutura do KCA.

As bandas características da estrutura do KCA não são claramente visíveis nos espectros das membranas com blendas PVA/KCA quando comparados ao espectro da membrana de referência, preparada somente com PVA (Figura 6.10). Esperava-se observar picos correspondentes às ligações

C-O da 3,6-anidro-galactose e C-O-SO₄ da D-galactose próximos aos números de onda 930 e 840 cm⁻¹, respectivamente, além do pico do éster sulfato no número de onda 1.220 cm⁻¹. A explicação pode estar nas baixas concentrações de enxofre e, portanto, de KCA, apontadas pelo resultado da análise elementar.

A comparação da área do pico correspondente a ligações do PVA (856 cm⁻¹) com os picos correspondentes às ligações originadas na reticulação com HDI não se faz apropriada nesse capítulo, pois a concentração de PVA varia entre as membranas.

6.3.2 Testes em reator batelada, estudo cinético e de lixiviação do CaO

Devido a interligação dos resultados, nesta seção, serão apresentados e discutidos os perfis de rendimento das reações em batelada, o estudo cinético e o estudo de lixiviação do catalisador.

A lixiviação do CaO, inicialmente disperso na matriz polimérica, foi determinada no processo de inversão de fases e no teste catalítico de cada membrana. Os resultados encontram-se na Tabela 6.5. A membrana preparada com maior concentração de KCA garantiu uma maior retenção do catalisador. Apesar dos valores similares de lixiviação durante a reação das membranas 90PVA10KCA e 80PVA20KCA, o tempo em que esta última esteve suspensa no meio reacional foi superior.

Tabela 6.5. Lixiviação de catalisador na etapa de inversão de fases e na reação em batelada.

Membrana	Lixiviação de CaO (%)		Tempo de reação (h)
	Inversão de fases	Reação	
95PVA05KCA20OHYD2HDI14*	6,6 ± 0,02	5,2	3
90PVA10KCA20OHYD2HDI14*	4,3 ± 0,02	4,8	3
80PVA20KCA20OHYD2HDI14*	3,4 ± 0,02	4,7	5
PVA20OHYD2HDI14	4,4 ± 0,04	NA	NA

* Membrana preparada sem a etapa de imersão em glicerol.

Os resultados experimentais de rendimento de FAME e as curvas cinéticas dos testes realizados com as membranas catalíticas em reator batelada estão na Figura 6.11.

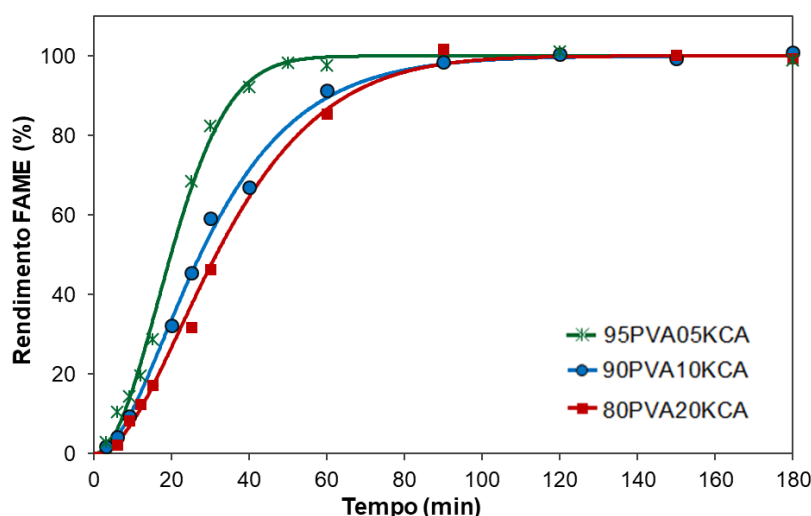


Figura 6.11 Dados experimentais e curvas cinéticas das reações em batelada com membranas catalíticas de PVA/KCA.

O modelo cinético aplicado para o ajuste dos dados foi o proposto no Capítulo 3 desta tese e, portanto, não considera as resistências difusionais da membrana. Pelo facto do modelo ter apresentado um bom ajuste aos dados experimentais das três reações (Figura 6.11), há uma forte indicação de que a atividade do catalisador lixiviado garantiu a totalidade da conversão do óleo. As velocidades máximas das reações (0,55, 0,61 e 0,94 mol/min.kg_{Cat.Memb.}), calculadas pelas inclinações das curvas, seguem a ordem 80PVA20KCA<90PVA10KCA<95PVA05KCA. Conforme os dados da Tabela 6.5, a velocidade é maior quanto maior a massa de catalisador lixiviado.

A avaliação da atividade do catalisador lixiviado se fez necessária. Assim, uma nova membrana 80PVA20KCA foi submetida a um teste, no qual a reação foi conduzida sob as mesmas condições, porém, a membrana foi removida do meio reacional passados 25 min. A amostragem continuou até a reação completar 150 min. No gráfico da Figura 6.12, nota-se a continuidade da conversão dos triglicéridos mesmo na ausência da membrana.

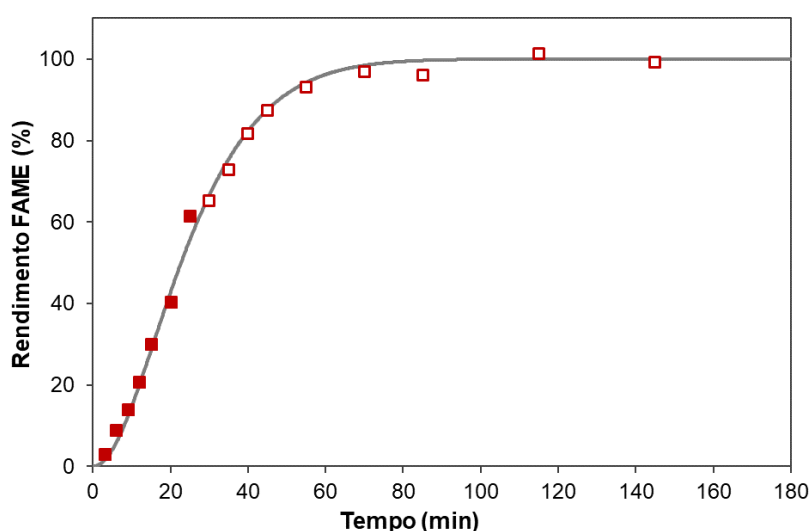


Figura 6.12. Dados experimentais da reação de metanólise na presença da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14 (■) e após sua remoção do meio (□). Curva cinética calculada considerando todos os pontos apresentados.

Com 25 minutos de reação, a membrana 80PVA20KCA havia perdido 1,95% do seu catalisador, cerca de 0,004 g. A massa de OHYD2 lixiviado no teste é quase 4 vezes menor que a massa utilizada no ensaio do Capítulo 3, em que o OHYD2 foi empregado na forma livre e 100% de rendimento foi alcançado em menos de 10 min. Assim, o facto da reação com a membrana 80PVA20KCA levar cerca de 90 min para alcançar o mesmo resultado pode não estar associado a resistências difusionais da membrana, mas sim à quantidade disponível de OHYD2 na forma livre e ao facto da lixiviação, provavelmente, ocorrer de forma gradual.

Apesar da análise comparativa das atividades catalíticas das membranas ficar comprometida devido à lixiviação de catalisador, a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14 foi selecionada para a continuidade dos estudos em reator de membrana por apresentar maior concentração de espaços vazios e melhor retenção de catalisador.

6.3.3 Teste em reator de membrana

Nesta seção são apresentados os resultados do ensaio com a 80PVA20KCA20OHYD2HDI14 em reator de membrana. Uma nova membrana foi preparada utilizando o método descrito no item 6.2.2. Por ter sido submetida à etapa de imersão em glicerol, diferentemente das demais membranas do presente capítulo, as análises de caracterização foram repetidas. No entanto, somente nos resultados de *swelling* foram observadas diferenças significativas.

6.3.3.1 Swelling

Os resultados dos ensaios de *swelling* da membrana 80PVA20KCA com e sem imersão em glicerol, bem como da membrana de referência PVA20OHYD2HDI14, estão na Tabela 6.6. A capacidade de inchamento em todos os solventes é superior nas duas membranas com blendas de PVA/KCA em comparação à membrana com 100% de PVA. Entretanto, a capacidade é reduzida com a imersão em glicerol, o qual, provavelmente, causou um parcial preenchimento dos espaços vazios.

Tabela 6.6. Resultados dos ensaios de *swelling* das membranas 80PVA20KCA.

Membrana	Swelling (%)		
	Água	Metanol	Glicerol
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	501 ± 2	206 ± 13	171 ± 2
80PVA20KCA20OHYD2HDI14*	847 ± 3	428 ± 6	407 ± 9
PVA20OHYD2HDI14	262 ± 6	152 ± 4	131 ± 5

* Membrana preparada sem a etapa de imersão em glicerol.

6.3.3.2 Teste catalítico em reator de membrana

Os dados experimentais de conversão dos triglicéridos no ensaio com a membrana 80PVA20KCAOHYD2HDI14 estão plotados no gráfico da Figura 6.13.

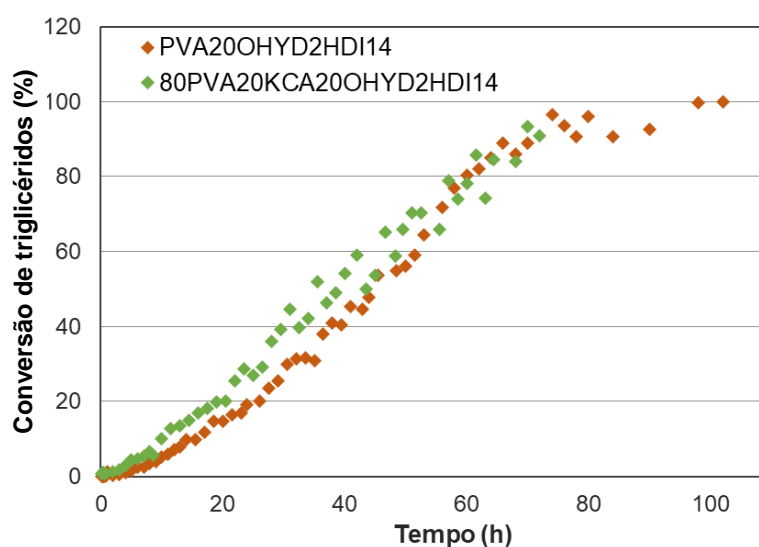


Figura 6.13. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana com membranas de diferentes composições poliméricas.

A membrana com blenda de PVA/KCA garantiu 93% de conversão em 70 h de reação. Porém, devido à similaridade com os dados da reação de referência, também representados na Figura 6.13, a análise comparativa é realizada na seção seguinte, com aplicação do modelo cinético.

As frações permeadas de FAME e óleo não reagido, determinadas ao final da reação, encontram-se na Tabela 6.7. Nota-se um aumento da permeação de FAME e redução total de permeação de óleo não reagido. Este último resultado pode ter explicação na maior espessura da membrana e na estrutura esponjosa da mesma, aumentando a área de contato entre óleo e catalisador. A permeação de glicerol para a câmara de óleo foi igualmente avaliada, mas não tendo sido detectada sua ocorrência, é possível afirmar que a membrana é seletiva ao glicerol.

Tabela 6.7. Dados de permeação através da membrana nas reações de metanólise em reator de membrana.

Membrana	FAME permeado ^a (% mol/mol)	Óleo permeado ^b (% mol/mol)
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	8,4 ± 0,2	0,0 ± 0,0
PVA20OHYD2HDI14	3,0 ± 0,1	4,0 ± 0,5

^aCalculado com base na quantidade total de FAME formado na reação.

^bCalculado com base na quantidade inicial de óleo de soja.

6.3.3.3 Aplicação do modelo cinético

O modelo cinético apresentado e validado no Capítulo 4 foi aplicado aos dados experimentais obtidos neste capítulo. A Tabela 6.8 traz os parâmetros da difusividade dos triglicéridos, a difusividade inicial dos triglicéridos (De_{T0}) e dos ésteres (De_{F0}) na camada catalítica e a difusividade dos ésteres na camada separativa (De_{FS}). O número de Peclet inicial para os triglicéridos (Pe_{T0}), o tempo de indução calculado em horas e a atividade das membranas, avaliada através da velocidade máxima de reação (r_{max}) foram igualmente tabelados.

Tabela 6.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, número de Peclet inicial para os triglicéridos (Pe_{T0}), período em que a velocidade de reação é praticamente nula (Indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).

Membrana	α	β	γ	De_{T0} (dm ² /h)	De_{F0} (dm ² /h)	De_{FS} (dm ² /h)	Pe_{T0}	Indução (h)	r_{max} (mol/g _{cat} .h)
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	33,0	0,05	5,70	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,0	~0	6,7
PVA20OHYD2HDI14	22,0	1,20	1,90	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	17,7	4 - 5	8,6

A expansão da difusividade, avaliada através do parâmetro α , é 1,5 maior na membrana com blenda PVA/KCA, enquanto o limite de expansão, representado pelo parâmetro β , é 24 vezes menor. Dessa forma, a difusividade inicial de triglicéridos apresentou um valor maior em uma ordem de grandeza. Resultado que se deve também ao aumento do parâmetro γ . A melhora nos parâmetros de difusividade era esperada devido a estrutura esponjosa da membrana 80PVA20KCA. Devido à ausência de permeação observada de triglicéridos (Tabela 6.7), a componente convectiva foi desconsiderada ($u = 0$).

O uso da blenda PVA/KCA provocou um decréscimo de 28% na velocidade máxima da reação em comparação à membrana de PVA, embora isso não pareça ter efeito na conversão máxima, sendo esta

muito similar nas duas reações. Além disso, o período de indução foi praticamente inexistente, resultado da melhora no transporte difusivo dos triglicéridos.

O valor da difusividade inicial de FAME na camada separativa da membrana 80PVA20KCA é superior ao da membrana PVA20OHD2HDI14, corroborando os dados experimentais apresentados na Tabela 6.7, em que há indicação do aumento da permeação dos ésteres com o uso da blenda PVA/KCA.

Os gráficos com o modelo cinético ajustado aos dados de conversão de triglicéridos (%) e permeação de FAME (mmol) estão ilustrados nas Figuras 6.14 e 6.15, respectivamente. É possível verificar uma boa correlação entre os dados e o modelo. A permeação para o balão de resíduos de glicerol adicionado na preparação da membrana foi observada, não sendo possível ajustar o modelo aos dados experimentais de glicerol formado na reação (ANEXO E).

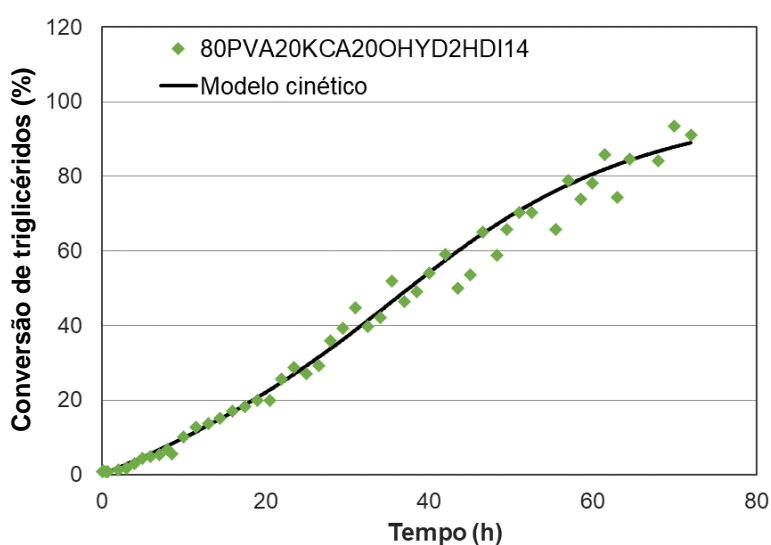


Figura 6.14. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14.

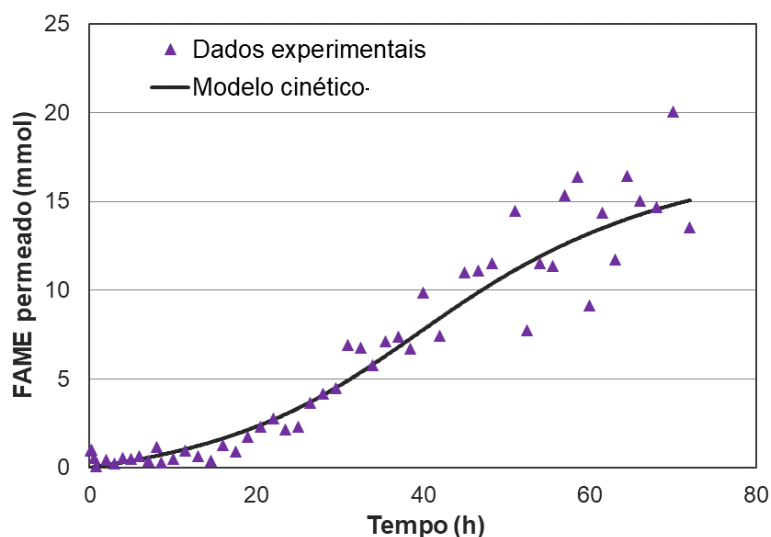


Figura 6.15. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14.

6.3.3.4 Estudo da lixiviação do CaO em reator de membrana

O resultado da quantificação de catalisador lixiviado para o balão do óleo ao final da reação com a membrana 80PVA20KCA está plotado no gráfico da Figura 6.16, juntamente com os demais resultados obtidos nos estudos dos Capítulos 4 e 5.

Os dados da Tabela 6.5 evidenciam a redução da perda de catalisador no processo de inversão de fases com a utilização de KCA na preparação da membrana. Resultado que ajuda, apesar de desconhecer o perfil de lixiviação de CaO com o tempo, a interpretar o gráfico da Figura 6.16 e concluir que houve uma melhora na retenção do catalisador com a membrana 80PVA20KCA.

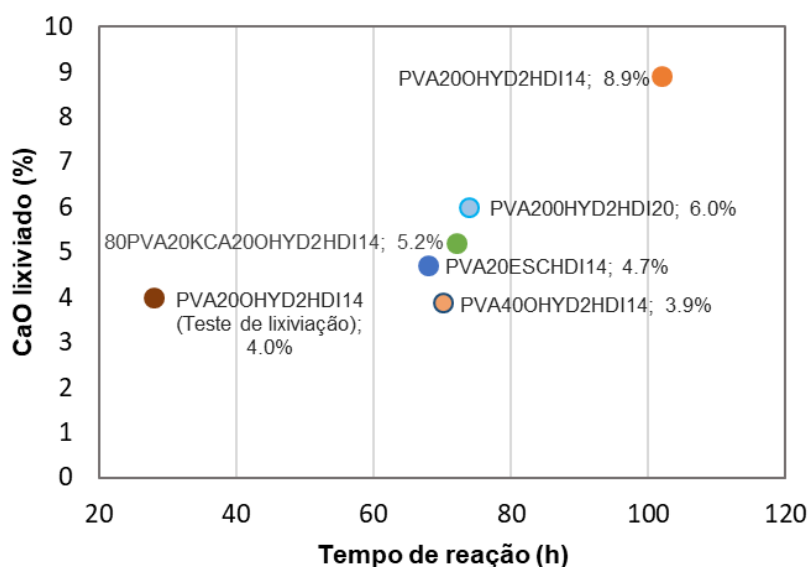


Figura 6.16. Estudo da lixiviação de catalisador para o balão de óleo das reações em reator de membrana

6.4 Conclusões

Membranas catalíticas compósitas com blendas de PVA/KCA em diferentes concentrações foram preparadas e testadas na síntese de biodiesel.

A presença de KCA no momento da formação da estrutura polimérica e sua eliminação posterior na etapa de inversão de fases resultaram na formação de espaços vazios, tendo efeito pronunciado nas propriedades morfológicas, de inchamento e de retenção do catalisador das membranas. O aumento na concentração de KCA na blenda aumenta a concentração de tais espaços ao longo de quase toda a espessura da membrana. Ademais, o aumento na concentração de KCA minimizou a lixiviação do catalisador.

A avaliação da atividade catalítica das membranas nos testes em sistema batelada ficou comprometida devido a lixiviação do CaO. Entretanto, a membrana 80PVA20KCA200HYD2HDI14 foi selecionada para o teste em reator de membrana por apresentar maior porosidade e melhor retenção de catalisador.

A reação com a 80PVA20KCA200HYD2HDI14 em reator de membrana alcançou 93% de conversão em aproximadamente 70 h de reação. Um resultado similar ao alcançado com a membrana PVA200HYD2HDI14 no mesmo espaço de tempo. O período de indução foi praticamente eliminado com a aplicação da blenda PVA/KCA.

A seletividade ao glicerol foi mantida, com permeação total de glicerol para o balão do resíduo reacional. A permeação indesejada de FAME, entretanto, passou de 3% para 8,4% mol/mol.

Importante resultado foi alcançado ao eliminar a permeação de óleo não reagido para a câmara de metanol. A maior espessura da membrana e sua estrutura porosa, tornam mais eficaz o contato entre o óleo e as partículas de catalisador.

Assim, na sequência do trabalho, a blenda polimérica com composição mássica de PVA/KCA de 80/20 passa a ser empregada na preparação das membranas e os resultados deste capítulo servem como referência.

7. REATOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA CATALÍTICA:

Estudo da Seletividade e Teste de Estabilidade

7.1 Introdução e Objetivo

7.1.1 Seletividade e estabilidade de membranas poliméricas catalíticas

Membranas catalíticas, além de promoverem a aceleração da taxa de reação, têm como função atuar como barreira seletiva, permitindo a passagem de certos componentes e retraindo outros. No caso de membranas catalíticas poliméricas, a seletividade consolida-se essencialmente por meio de dois mecanismos:

- a) exclusão pelo tamanho das moléculas em relação à dimensão dos espaços livres ou dos poros da membrana;
- b) seleção por diferença de permeabilidade de um componente em relação a outros, resultando no transporte diferenciado através da membrana.

Neste estudo, a seletividade da membrana é descrita na sua propriedade de permeação de ésteres, óleo e glicerol.

As membranas catalíticas apresentam, pelo menos, três formas distintas de estabilidade - térmica, química e mecânica - que interferem no que chamamos de estabilidade catalítica, a qual depende igualmente da integridade e atividade (desativação) do catalisador heterogêneo quando suportado.

A estabilidade catalítica determina a vida útil de uma membrana em um sistema reacional, sendo um ponto chave para a viabilidade econômica de um processo catalítico.

7.1.2 Objetivo

O primeiro objetivo do sétimo capítulo é melhorar a seletividade da membrana catalítica através do aumento progressivo da camada separativa e assim reduzir a permeação indesejada de ésteres para o lado do metanol no sistema com reator de membrana. A configuração com relação à composição polimérica (80PVA20KCA), carga de catalisador (20%) e grau de reticulação (14%), que obteve os melhores resultados até então, é utilizada na preparação das membranas, as quais são avaliadas através de reações de metanólise em reator de membrana na síntese de biodiesel. Uma coluna com resina de troca catiônica foi adicionada ao sistema na saída do reator no lado do óleo para conter a transferência de cálcio da membrana para o balão de óleo/ésteres.

O segundo objetivo é avaliar a estabilidade da membrana com melhor resultado através de dois ensaios consecutivos em reator de membrana.

7.2 Experimentos

7.2.1 Materiais

Os materiais utilizados nos experimentos deste capítulo são os mesmos descritos no Capítulo 6 (Tabela 6.1), além da resina comercial Dowex 50 W X 8, 20-50 mesh (Fluka), empregada na montagem da coluna de troca iônica.

7.2.2 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas com base no método descrito na seção 6.2.2, porém foram pinceladas até quatro camadas de PVA sobre a superfície da camada separativa. Assim, após a etapa 7 do método, os três passos a seguir foram adicionados:

1. Preparar solução com PVA (0,3 g por camada) e DMF/DMSO e manter sob agitação magnética a 110 °C até dissolução total do polímero;
2. Retirar caixa com membrana da refrigeração, porém só a abrir quando a temperatura estiver próxima da temperatura ambiente;
3. Pincelar camada aquecida sobre camada separativa da membrana com ajuda de um pincel. Manter sob refrigeração (\pm -15 °C) por 1 h.

Os três passos são repetidos conforme o número de camadas. A reticulação com HDI foi corrigida com base na massa aproximada de PVA utilizada em cada camada pincelada.

7.2.2.1 Codificação das membranas

A seguinte codificação é utilizada para a série de membranas produzidas com blenda de PVA/KCA na proporção 80/20, carga de OHYD2 de 20% e reticulação com HDI de 14%:

80PVA20KCA20OHYD2HDI14-**CSn** ou **CSn**

n: número de camadas de PVA pinceladas sobre a camada separativa.

Para os estudos propostos, foram produzidas quatro membranas com as descrições contidas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1. Membranas preparadas para experimentos do Capítulo 7.

Membrana	Composição polimérica		Massa de OHYD2	Volume de HDI	Nº de camadas de PVA
	PVA	KCA			
80PVA20KCA20OHYD2HDI14- CS1	0,80 g	0,20 g	0,2000 g	280 µL	1
80PVA20KCA20OHYD2HDI14- CS2	0,80 g	0,20 g	0,2009 g	310 µL	2
80PVA20KCA20OHYD2HDI14- CS3	0,80 g	0,20 g	0,2005 g	340 µL	3
80PVA20KCA20OHYD2HDI14- CS4	0,80 g	0,20 g	0,2010 g	370 µL	4

^aMassa de catalisador calculada de modo a obter carga de 20%.

^bVolume de HDI calculado, considerando o número de camadas de PVA, de modo a obter reticulação de 14%.

7.2.3 Caracterização das membranas

As membranas foram caracterizadas pela medição de espessura, diâmetro, massa, grau de *swelling* e ângulo de contato, e através das análises de SEM e FTIR-ATR. Os procedimentos utilizados estão descritos no Capítulo 4. Devido à avaria da estufa à vácuo, as amostras preparadas para análise de SEM foram secas em estufa a 60 °C durante 24 h.

7.2.4 Ensaios em reator de membrana

7.2.4.1 Testes preliminares

Em testes preliminares, foram realizadas alterações no sistema com reator de membrana a fim de eliminar o aquecimento do óleo da alimentação. Dessa forma, anularia uma possível contribuição da catálise homogênea pelo metóxido de cálcio lixiviado da membrana para o balão e possível deterioração do reagente devido à alta temperatura a que estava submetido (175 °C). No lugar do balão com aquecimento foi utilizado uma ampola de decantação, a qual garantiria a separação do óleo e de metanol permeado. Após alguns testes, verificou-se a inviabilidade do sistema devido a formação de emulsão na ampola de decantação, comprometendo a homogeneidade da solução (óleo + undecano) e das amostras.

Entretanto, dentre os ensaios realizados no novo sistema, a membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS1 foi empregada. Não tendo sido observada redução da permeação de FAME relativamente a membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14, optou-se por reiniciar os testes da série CS_n a partir da membrana com duas camadas de PVA sobre a camada separativa (CS2).

7.2.4.2 Testes em sistema com reator de membrana e coluna de troca iônica

As performances catalíticas das membranas CS2, CS3 e CS4 foram avaliadas em ensaios de metanólise em sistema com reator de membrana descrito na seção 4.2.6, porém com coluna de troca catiônica acoplada na saída do reator no lado do óleo, conforme foto da Figura 7.1.

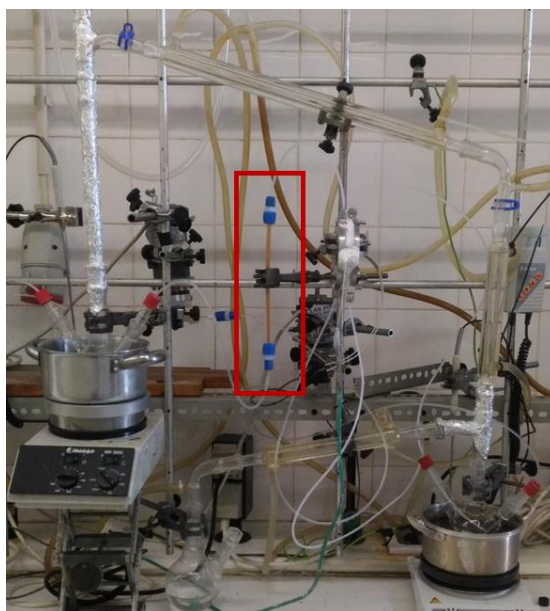


Figura 7.1. Foto do sistema com reator de membrana e coluna de troca catiônica (em destaque).

As resinas de troca iônica são produtos sintéticos poliméricos utilizados na indústria para remover compostos indesejáveis de meios líquidos mediante troca de iões. Neste trabalho, uma resina altamente ácida com catiões de hidrogénio foi utilizada para remover os catiões de cálcio lixiviados da membrana para o óleo.

A coluna representou uma perda de carga na linha do óleo, provocando alterações no caudal, que, consequentemente, causou certo aumento de pressão na câmara do reator. Os ensaios acabaram por apresentar problemas de fugas em diferentes pontos da câmara de óleo causados pelo aumento da pressão. As reações com as membranas CS1, CS2 e CS3 precisaram ser interrompidas com 29 h, 27 h e 26,5 h, respetivamente.

Ao longo dos ensaios, amostras foram coletadas no balão de alimentação do óleo e no balão de resíduos do metanol. As análises para determinação da conversão de triglicéridos e permeação de FAME, glicerol e óleo não reagido foram realizadas. O modelo cinético apresentado no Capítulo 4 foi aplicado aos dados obtidos para ajuste das curvas e obtenção dos parâmetros.

7.2.4.1 Estudo da lixiviação do CaO

Com o emprego da coluna de troca catiónica, é expectável que todo o cálcio lixiviado ao longo da reação seja retido pela resina e uma concentração próxima a 0 seja encontrada no balão de óleo.

Para verificação, a queima do óleo de uma das reações foi conduzida em mufla até 900 °C e uma solução de ácido nítrico (10%) foi utilizada para lavar o cadinho. O montante da solução foi analisado por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido ICP-AES (Equipamento ICP Horiba Jobin-Yvon Ultima).

7.2.5 Dimensionamento da coluna de troca iónica

A quantidade máxima de catalisador encontrada no balão de óleo das reações realizadas até então foi 0,018 g, no ensaio com a membrana PVA20OHYD2HDI14. Assim, a quantidade total de Ca^{2+} no meio que deve ser retido pela resina na saída do reator é de aproximadamente 0,5 mmol. Segundo o fabricante, a capacidade de troca iónica da resina comercial Dowex 50W X 8 é 1,1 mEq/mL_{resina inchada}, ou seja, 0,55 mmol_{Ca2+}/mL_{resina inchada}.

Dividindo a concentração de Ca^{2+} no óleo (0,5 mmol em 75 ml) pela capacidade de troca da resina e pela área da secção da coluna (raio=0,2 cm), tem-se uma altura requerida de 8,75 cm, sem que sejam necessárias troca ou regeneração da resina. Utilizando um fator de segurança de 20%, uma coluna com 11 cm de resina inchada (comprimida) foi montada e metanol seco circulou durante 1 h para a remoção da água antes de sua utilização. Entre as reações, a resina foi regenerada com circulação de metanol seco durante 2h.

7.2.6 Testes de estabilidade

A estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2 foi avaliada através de duas reações sucessivas de cerca de 70 h. Ao final da primeira reação, o óleo e o metanol foram trocados e metanol seco circulou por cerca de 30 minutos no reator.

Devido a impossibilidade observada de conduzir a reação até 70 h na presença da coluna de troca iônica, optou-se por não a utilizar no teste de estabilidade.

As amostras foram coletadas no balão de alimentação do óleo e no balão de resíduos do metanol para determinação da conversão de triglicéridos e permeação de FAME, glicerol e óleo não reagido. O modelo cinético apresentado no Capítulo 4 foi aplicado aos dados.

7.2.6.1 Índice de acidez do óleo após reação

Conforme visto no Capítulo 2, a desativação do CaO acontece mais facilmente através do seu contato com umidade e CO₂. Porém, quando aplicado na transesterificação de óleos, há possibilidade de desativação por quimissorção de ácidos gordos livres em sítios ativos do catalisador.

Tendo em conta que o óleo de soja utilizado ao longo deste trabalho no sistema com reator de membrana permanece a 175 °C durante toda a reação (\pm 70 h), é possível que haja certa deterioração do reagente, formando, entre outros compostos, ácidos gordos livres. Assim, na análise de estabilidade do sistema membrana/catalisador, fez-se necessário verificar a acidez do óleo ao final da primeira reação. O procedimento de análise descrito no item 4.2.5 foi utilizado.

7.3 Resultados e Discussão

7.3.1 Caracterização das membranas

7.3.1.1 Espessura, diâmetro e massa

As propriedades físicas das membranas com relação à espessura (média e desvio padrão), diâmetro e massa estão apresentadas na Tabela 7.2. As medições foram feitas com as membranas inchadas em metanol seco. A caracterização da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14, obtida no Capítulo 6, foi acrescentada à tabela e será utilizada como referência para os resultados obtidos no presente capítulo.

Verifica-se o aumento progressivo da espessura e da massa inchada da membrana com a adição das camadas de PVA. Um aumento considerável é também observado no diâmetro das amostras.

Tabela 7.2. Resultados da caracterização física das membranas inchadas com metanol.

Membrana	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS1	1,17 \pm 0,19	71	5,82
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2	1,25 \pm 0,02	75	6,44
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3	1,31 \pm 0,04	78	7,05
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4	1,34 \pm 0,15	81	7,84
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	0,96 \pm 0,05	75	5,45

7.3.1.2 SEM

As imagens SEM da superfície das membranas podem ser vistas nas Figuras 7.2, 7.4, 7.6 e 7.8. As imagens dos cortes laterais estão nas Figuras 7.3, 7.5, 7.7 e 7.9. O facto de as membranas não

terem sido secas à vácuo pode ter comprometido a visualização da estrutura real da membrana, especialmente com relação à porosidade e espaços livres presentes.

As imagens dos cortes laterais mostram a superfície da camada separativa na parte superior, com exceção da membrana CS4 (Figura 7.9). Na sua imagem de superfície (Figura 7.8) é possível observar uma estrutura menos porosa com relação às demais membranas, que pode ser explicada pelo efeito mais pronunciado do *swelling* em glicerol.

Os percentuais relativamente às espessuras das camadas catalíticas e separativas são obtidos através das imagens SEM dos cortes laterais. Os valores em milímetros, calculados partir da espessura total obtida por micrômetro, estão na Tabela 7.3. Nota-se um aumento da espessura da camada separativa com o aumento do número de camadas de PVA pinceladas, enquanto a camada catalítica permanece inalterada, exceto da membrana CS1.

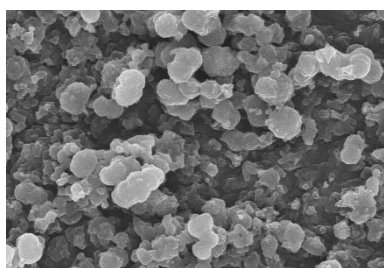


Figura 7.2. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS1.

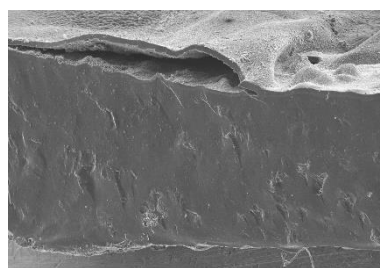


Figura 7.3. Imagem SEM (x80, 15 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS1.

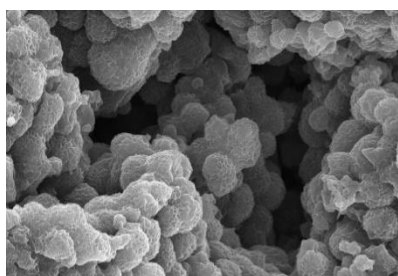


Figura 7.4. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2.

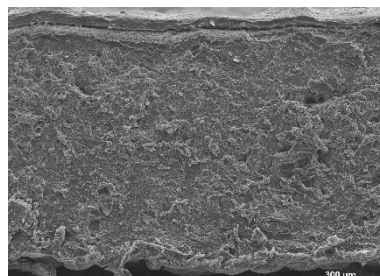


Figura 7.5. Imagem SEM (x80, 20 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2.

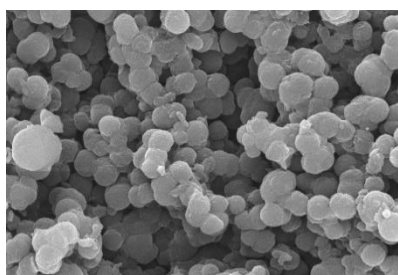


Figura 7.6. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície catalítica da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS3.

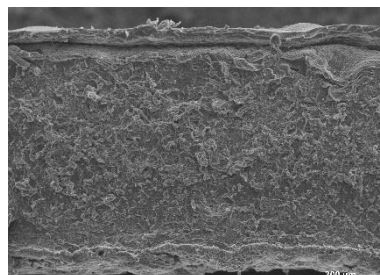


Figura 7.7. Imagem SEM (x80, 20 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS3.

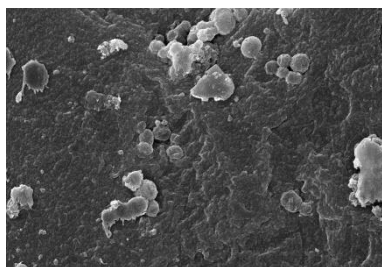


Figura 7.8. Imagem SEM (x3.000, 20 kV) da superfície separativa da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS4.

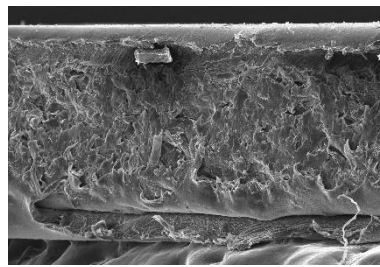


Figura 7.9. Imagem SEM (x80, 20 kV) do corte lateral da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS4.

Tabela 7.3. Espessuras das membranas e das camadas catalíticas e separativas.

Membrana	Espessura (mm)		
	Total	Camada catalítica	Camada separativa
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS1	1,17 ± 0,19	1,12	0,05
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2	1,25 ± 0,02	1,18	0,07
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS3	1,31 ± 0,04	1,18	0,13
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS4	1,34 ± 0,15	1,17	0,17
80PVA20KCA20OHD2HDI14	0,96 ± 0,05	0,89	0,07

7.3.1.3 Swelling e ângulo de contato

Os resultados (média e desvio padrão) das análises realizadas para determinação de grau de *swelling* e ângulo de contato das membranas encontram-se na Tabela 7.4. Os resultados dos ensaios de *swelling* em óleo não foram considerados por apresentarem um desvio padrão muito elevado. Os resultados da membrana de referência foram acrescentados à tabela para fins comparativos.

Tabela 7.4. Resultados dos ensaios de *swelling* e da medição do ângulo de contato da série de membranas CSn.

Membrana	Swelling (%)			Ângulo de contato (°)	
	Água	Metanol	Glicerol	Camada catalítica	Camada separativa
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS1	532 ± 1	218 ± 11	189 ± 1	47,3 ± 1,4	32,8 ± 0,9
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2	541 ± 6	232 ± 1	202 ± 7	65,7 ± 0,2	41,4 ± 0,1
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS3	558 ± 17	276 ± 5	240 ± 10	39,7 ± 0,4	26,2 ± 0,4
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS4	588 ± 1	259 ± 1	296 ± 4	35,8 ± 2,7	21,2 ± 0,7
80PVA20KCA20OHD2HDI14	501 ± 2	206 ± 13	171 ± 2	48,2 ± 2,2	46,5 ± 1,8

Como consequência da expansão da espessura da camada separativa e, portanto, aumento da massa/concentração polimérica, observa-se um crescimento da capacidade de inchamento, em água, metanol e glicerol nas membranas da série CSn. O resultado ajuda explicar o aumento de massa e das dimensões das membranas com a adição de camadas de PVA.

Os valores dos ângulos de contato tendem a decrescer com o aumento da espessura da camada separativa, ou seja, a hidrofiliidade aumenta, indo de encontro ao comportamento de *swelling* em água. A diferença dos valores entre camada catalítica e separativa torna-se maior devido a presença de PVA (altamente hidrofílico) nesta última.

7.3.1.4 FTIR-ATR

A Figura 7.10 apresenta os espectros FTIR-ATR, baseados nas medidas de absorvância em escala arbitrária (e.a.), obtidos para as membranas CS n .

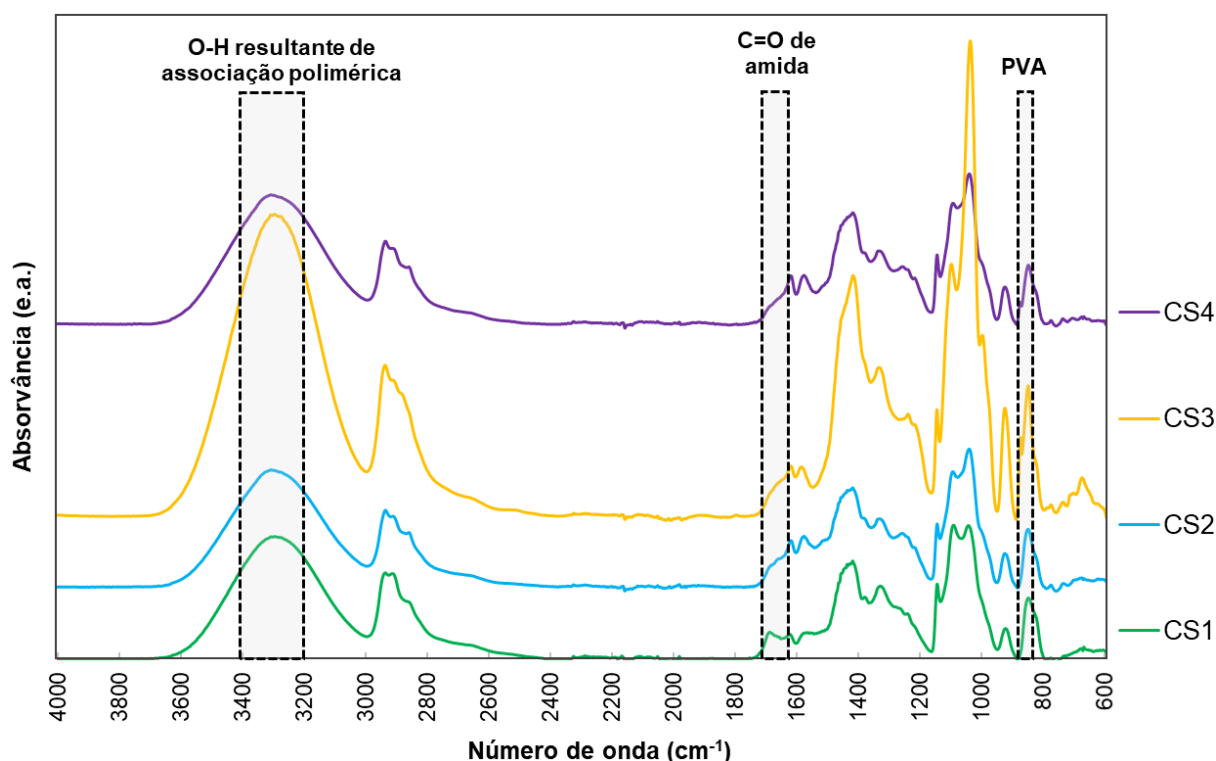


Figura 7.10. Espectros FTIR-ATR da série de membranas 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS n , com n camadas de PVA na camada separativa.

As áreas dos picos atribuídos às ligações C=O das amidas (~ 1690 e ~ 1650 cm^{-1}) foram comparadas à área de um dos picos típicos da estrutura de PVA (~ 856 cm^{-1}) para comparação da eficiência da reticulação. As desconvoluções das curvas para obtenção dos valores individuais das áreas estão ilustradas no ANEXO D. As razões das áreas calculadas encontram-se na Tabela 7.5.

Tabela 7.5. Razões das áreas entre os picos 1690 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e o pico 856 cm^{-1} . Bandas obtidas pela desconvolução dos espectros FTIR-ATR (ANEXO D).

	ν_{1690}/ν_{856}	ν_{1650}/ν_{856}
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS1	0,39	0,70
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2	0,24	0,42
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3	0,47	0,66
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4	0,58	0,47

Os resultados da Tabela 7.5 indicam uma disparidade na eficiência do método de reticulação na série de membranas CS n . O aumento da carga polimérica e consequente aumento da espessura da membrana pode ter dificultado a difusão do reticulante através da sua estrutura. Além disso, o ajuste da quantidade de reticulante utilizado, baseado na observação do método de pincelagem, pode não ter sido adequado.

7.3.2 Ensaios em reator de membrana

Os resultados experimentais dos ensaios em reator de membrana com as membranas da série CS n estão plotados no gráfico da Figura 7.11.

As performances catalíticas das membranas CS3 e CS4 apresentam certa similaridade entre si, alcançando em torno de 12% de conversão em 25 h de reação. Entretanto, o perfil dos dados da membrana CS2 indica um decréscimo da taxa de reação após cerca de 22 h. A membrana CS2 foi a primeira testada após acoplagem da coluna de troca iônica. Uma possível explicação para a parcial desativação do catalisador é o método de remoção de água da resina não ter alcançado 100% de eficiência. Assim, moléculas de água podem ter se transferido para o óleo e entrado em contato com o catalisador da membrana.

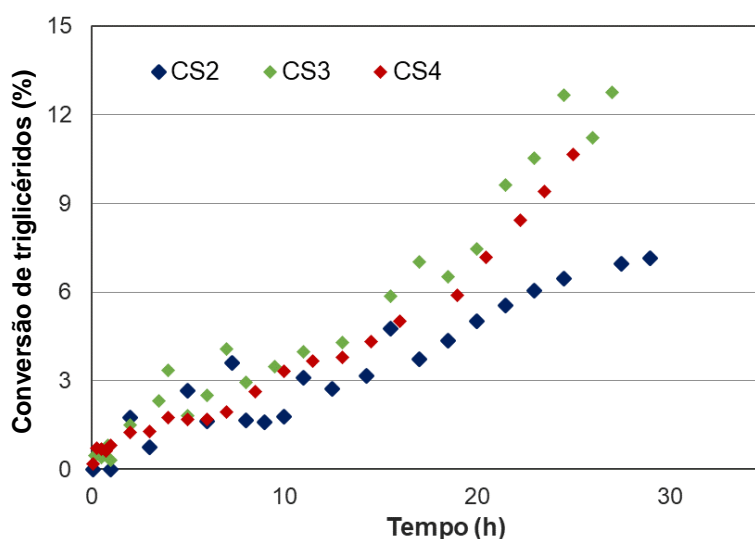


Figura 7.11. Resultados experimentais das reações de metanólise em reator de membrana com as membranas da série 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS n , com n camadas de PVA na camada separativa.

Como visto no capítulo anterior, a reação com a 80PVA20KCA20OHD2HDI14, sem camada separativa adicional, apresentou uma conversão de triglicéridos de quase 40% em 30 h. A adição de camadas de PVA sobre a camada separativa pode ter provocado redução da constante de sorção de metanol na membrana, comprometendo a atividade e a performance catalítica das membranas da série CS n . Os testes de *swelling* mostram que a sorção de metanol é menor no PVA do que na blenda PVA/KCA. A disparidade dos resultados de reticulação, a parcial desativação da CS2 e a prematura interrupção das reações impossibilitam a verificação de diferenças nas performances das 3 membranas da série CS n .

A permeação de glicerol para o balão de óleo não foi observada nos ensaios. As frações permeadas de FAME e óleo não reagido para o balão de resíduos, encontram-se na Tabela 7.6. Observa-se em todos os casos a não permeação de óleo para o balão de resíduos; resultado já alcançado no Capítulo 6 com a membrana sem camada separativa adicional (80PVA20KCA20OHD2HDI14). Entretanto, em torno de 40% do volume de ésteres formado permeou para o lado do metanol. Uma fração bastante superior à observada no ensaio com a membrana de referência (8,4 %).

O ensaio com a membrana de referência foi conduzido na ausência da coluna de troca iônica. O aumento da pressão na câmara de óleo, causado pela presença da coluna, pode ter funcionado como força motriz direcionando moléculas menores, como as de ésteres, para a câmara de metanol através da membrana. A análise de permeação de undecano (C11) para o balão de resíduos ajuda a comprovar a hipótese. Enquanto na reação com a 80PVA20KCA20OHYD2HDI14, cerca de 0,0004 moles de C11 haviam permeado em 30 h, na reação com a CS2, aproximadamente 0,0012 moles de C11 permearam no mesmo intervalo de tempo.

Tabela 7.6. Dados de permeação através da membrana na reação de metanólise em reator de membrana.

Membrana	FAME permeado ^a (% mol/mol)	Óleo permeado ^b (% mol/mol)
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2	39,8 ± 1,2	0,0 ± 0,0
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3	48,6 ± 2,4	0,0 ± 0,0
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4	40,4 ± 1,8	0,0 ± 0,0
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	8,4 ± 0,2	0,0 ± 0,0

^aCalculado com base na quantidade total de FAME formado na reação.

^bCalculado com base na quantidade inicial de óleo de soja.

7.3.2.1 Aplicação do modelo cinético

O modelo cinético apresentado e validado no Capítulo 4 foi aplicado aos dados experimentais obtidos neste capítulo. A Tabela 7.7 traz os parâmetros da difusividade dos triglicéridos, a difusividade inicial dos triglicéridos (De_{T0}) e dos ésteres (De_{F0}) na camada catalítica, a difusividade dos ésteres na camada separativa (De_{FS}), o tempo de indução e a velocidade máxima de reação (r_{max}). Os resultados correspondentes da membrana de referência foram adicionados à tabela.

Tabela 7.7. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, período em que a velocidade de reação é praticamente nula (indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{max}).

Membrana	α	β	γ	De_{T0} (dm ² /h)	De_{F0} (dm ² /h)	De_{FS} (dm ² /h)	Indução (h)	r_{max} (mol/g _{cat} .h)
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2	33,5	0,04	1,00	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	1	> 2,3
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3	33,5	0,04	0,96	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	~0	> 3,9
80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4	32,5	0,04	0,80	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	~0	> 3,1
80PVA20KCA20OHYD2HDI14	33,0	0,05	5,70	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	~0	6,7

As 3 membranas da série CS_n apresentaram valores similares para os parâmetros α e β e para a difusividade inicial de triglicéridos na camada catalítica. Entretanto, o parâmetro γ é consideravelmente menor nas membranas da série, e tende a diminuir com o aumento da camada separativa. A redução do valor do parâmetro γ e, portanto, aumento do tempo até que a reação alcance a velocidade máxima, pode estar relacionado à redução da sorção de metanol na membrana. As velocidades máximas de reação não foram alcançadas no intervalo dos ensaios.

Os gráficos com o modelo cinético ajustado aos dados de conversão de triglicéridos (%) obtidos com as membranas CS2, CS3 e CS4 estão nas Figura 7.12, 7.14 e 7.16, respectivamente. É possível

verificar uma boa correlação entre os dados e o modelo. Não foi considerada a possível desativação do catalisador da membrana CS2.

Os gráficos com análise de permeação de FAME (moles), estão nas Figura 7.13, 7.15 e 7.17. Houve dificuldade em ajustar o modelo aos dados, provavelmente devido a interferência da diferença de pressão entre as câmaras e consequente aumento da permeação de ésteres.

Não foi possível ajustar o modelo aos dados experimentais da permeação de glicerol formado na reação, pois houve, ao longo da reação, permeação de glicerol adicionado na preparação da membrana (ANEXO E).

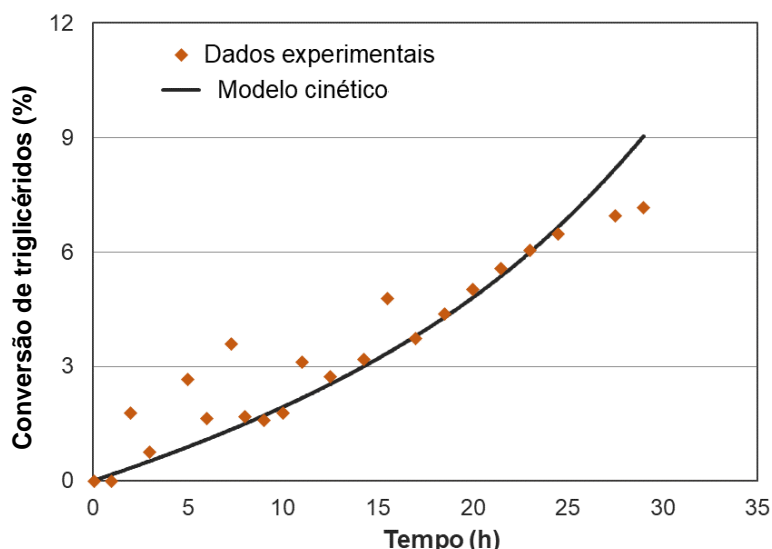


Figura 7.12. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da reação com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.

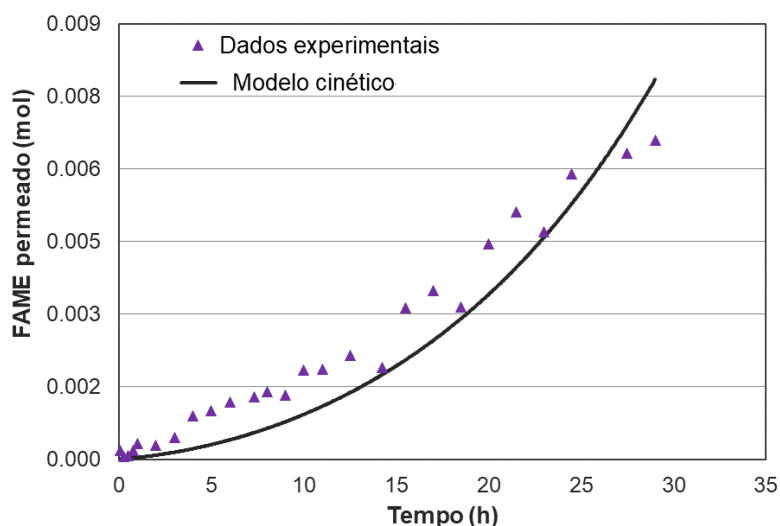


Figura 7.13. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.

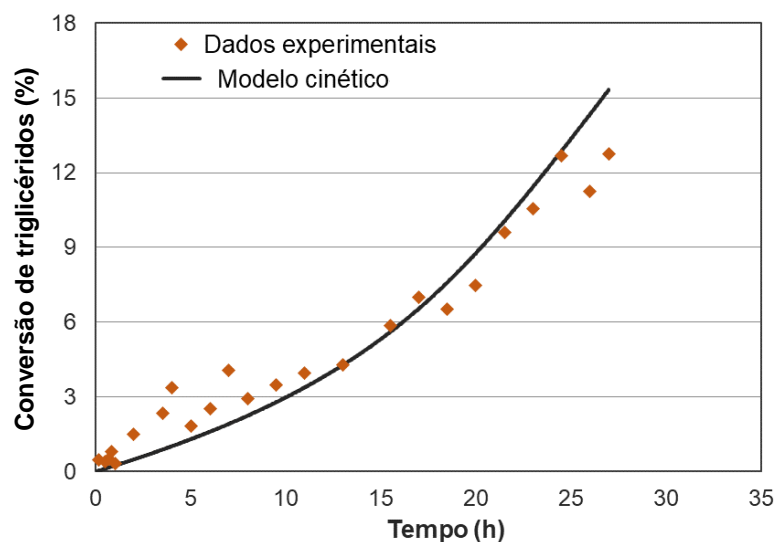


Figura 7.14. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da reação com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.

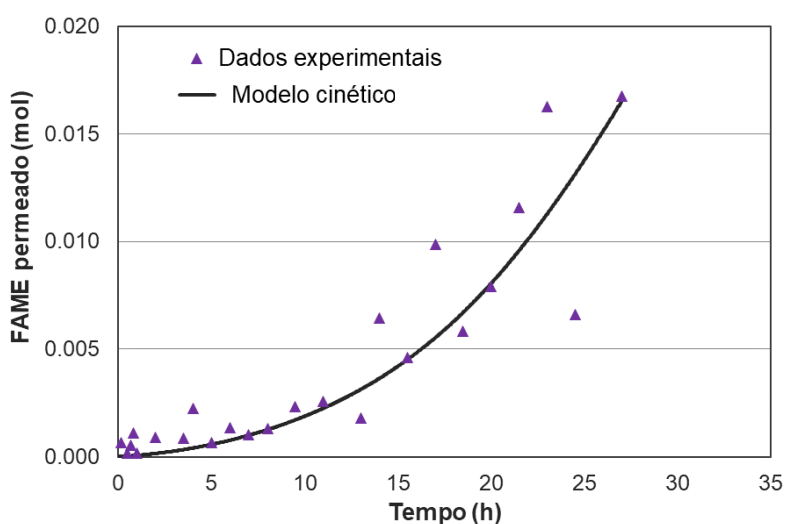


Figura 7.15. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3.

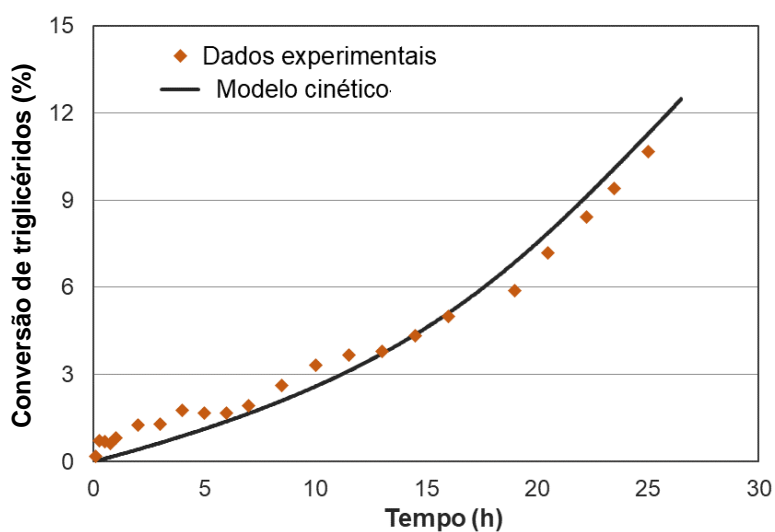


Figura 7.16. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da reação com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.

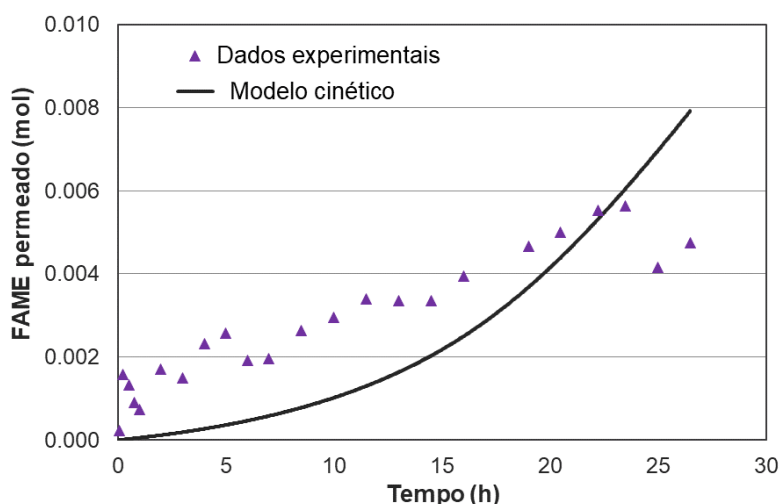


Figura 7.17. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de FAME na membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4.

7.3.2.2 Estudo da lixiviação do CaO

O estudo de lixiviação neste capítulo realizou-se através da análise ICP devido ao uso da resina de troca iônica proposta para reduzir a concentração de Ca^{2+} na fase de ésteres. O resultado para amostra coletada após o fim da reação (29 h) com a membrana CS2 foi aproximadamente 21 ppm; um valor 70% menor do que o observado no teste de lixiviação do Capítulo 4 (76 ppm), no qual a reação com a membrana PVA20OHYD2HDI14 foi conduzida até 28 h. No entanto, considerando a capacidade de troca da resina, era esperado obter valor de concentração de Ca^{2+} próximo a zero. Uma possível explicação é a ocorrência de caminhos preferenciais no leito de resina, reduzindo a eficiência de troca.

7.3.3 Teste de estabilidade

O teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2 foi realizado com duas reações sucessivas de 68 h (Reação 1) e 57 h (Reação 2). O gráfico da Figura 7.18 apresenta os resultados experimentais de conversão de triglicéridos.

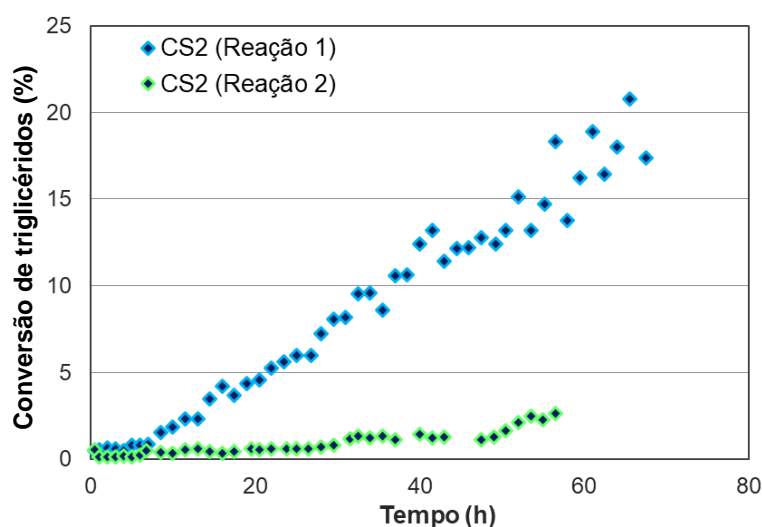


Figura 7.18. Resultados experimentais das Reações 1 e 2 do teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.

Os parâmetros obtidos pela aplicação do modelo cinético aos dados da Reação 1 encontram-se na Tabela 7.8 juntamente com dados correspondentes da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14. A perda de atividade observada na segunda reação pode estar relacionada à desativação do catalisador e, portanto, redução do valor da constante cinética. Dessa forma, torna-se inapropriado a aplicação do modelo cinético aos dados dessa reação.

Tabela 7.8. Metanólise do óleo de soja em reator de membrana. Parâmetros do modelo, período em que a velocidade de reação é praticamente nula (Indução) e atividade, expressa como a velocidade máxima de reação (r_{\max}).

Membrana	α	β	γ	De_{T0} (dm^2/h)	De_{F0} (dm^2/h)	De_{FS} (dm^2/h)	Indução (h)	r_{\max} ($mol/g_{cat}\cdot h$)
80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2 (1)	33,0	0,04	1,85	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	4	> 2,3
80PVA20KCA20OHD2HDI14	33,0	0,05	5,70	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	~0	6,7

A Reação 1 com a membrana CS2 não apresentou diferença significativa nos parâmetros α , β e De_{T0} em comparação aos valores obtidos na reação com a membrana de referência. No entanto, o período de indução volta a aparecer, corroborando a hipótese de redução da constante de sorção de metanol causada pela adição de camadas de PVA sobre a camada separativa. A redução da sorção de metanol explica também a menor atividade da membrana CS2. Os gráficos com o modelo cinético ajustado aos dados de conversão de triglicéridos (%) e permeação de FAME (moles) da Reação 1 estão ilustrados nas Figuras 7.19 e 7.20.

O índice de acidez do conteúdo do balão de óleo ao final da primeira reação com a membrana CS2 era de $0,47 \pm 0,00$ mg KOH/g óleo. Conforme análise apresentada no Capítulo 4, o índice de acidez do óleo de soja comercial utilizado é $0,28 \pm 0,03$ mg KOH/g óleo. Ocorreu, portanto, um aumento de 68% na acidez do reagente em 68 h de exposição ao calor (175 °C).

Assim, a redução da atividade catalítica da membrana CS2 observada na Reação 2 pode estar relacionada à desativação do catalisador provocada pelo aumento da concentração de ácido gordos livres no meio e pela presença de umidade no sistema. Apesar de diversas medidas serem tomadas para evitar o contato de água com os reagentes, é possível que traços de água tenham entrado em contato com óleo e metanol principalmente durante as amostragens.

Devido à dificuldade de conduzir a reação por mais de 30 h nos ensaios anteriores deste capítulo, a coluna de troca iônica não foi utilizada nas reações dos testes de estabilidade. Assim, foi possível avaliar a permeação de ésteres na membrana CS2 sem o efeito do aumento da pressão. Ao final da Reação 1, uma fração de $9,2 \pm 0,2\%$ dos ésteres formados encontrava-se no balão de resíduos, valor próximo ao alcançado na reação com a membrana de referência, sem camada separativa adicional ($8,4 \pm 0,2\%$). A seletividade relativamente ao glicerol e ao óleo não reagido manteve-se. No entanto, o resultado indica a não eficiência de duas camadas de PVA no aumento da seletividade de FAME.

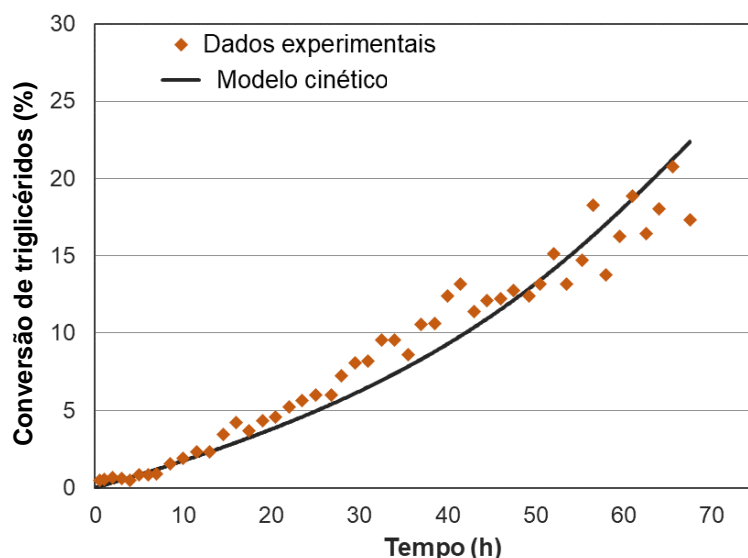


Figura 7.19. Conversão experimental e calculada pelo modelo cinético da Reação 1 do teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.

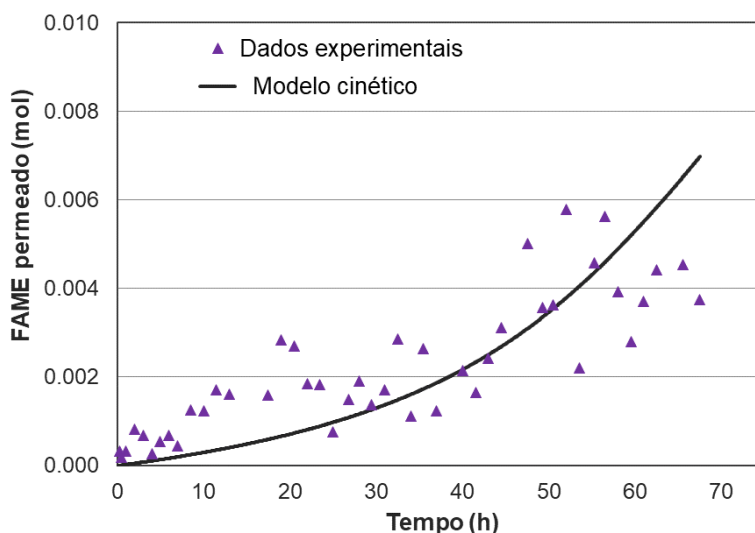


Figura 7.20. Dados experimentais e calculados pelo modelo da permeação de FAME na Reação 1 do teste de estabilidade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2.

7.4 Conclusões

O Capítulo 7, último capítulo da parte experimental da tese, apresenta o estudo da seletividade da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14, no qual o aumento progressivo da camada separativa foi analisado. A avaliação da estabilidade catalítica de uma das membranas também se encontra presente neste capítulo.

Membranas foram preparadas com n ($n=1,2,3$ e 4) camadas de PVA sendo adicionadas à camada separativa e testadas em ensaios de metanólise em reator de membrana. Uma coluna com resina de troca catiónica foi adicionada ao sistema na saída da câmara de óleo do reator, reduzindo em aproximadamente 70% a transferência de cálcio da membrana para o balão de óleo. Entretanto, a perda de carga adicional causou aumento da pressão na câmara de óleo, tendo como consequência o aumento da permeação de ésteres através da membrana para o lado do metanol, mesmo com camada separativa mais espessa. O fenômeno comprometeu a avaliação do método proposto para redução da

permeação de FAME. Entretanto, foi observada uma redução da velocidade de reação com aumento da camada separativa possivelmente causa pela redução da constante de sorção no lado do metanol.

A primeira reação do teste de estabilidade, realizado com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2, alcançou cerca de 20% de conversão de triglicéridos em aproximadamente 68 h de reação. A atividade catalítica menor e o tempo de indução maior, comparativamente à membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14, podem ser resultados da redução da sorção de metanol causada pelo incremento da camada separativa.

A coluna de troca iônica não foi utilizada nas reações dos testes de estabilidade, possibilitando a avaliação da seletividade de ésteres da membrana CS2 sem o efeito do aumento da pressão. Ao final da primeira reação, $9,2 \pm 0,2\%$ dos ésteres formados haviam permeado para o balão de resíduos, valor próximo ao observado na reação do Capítulo 6, com a membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14 sem camada separativa adicional ($8,4 \pm 0,2\%$). A seletividade relativamente ao glicerol e ao óleo não reagido manteve-se. No entanto, o resultado indica que duas camadas de PVA sobre a camada separativa não são eficientes no aumento da seletividade de FAME.

A segunda reação do teste de estabilidade comprovou que a membrana mantém atividade catalítica, porém bastante reduzida. Apenas 3% de conversão foram alcançados em 57 h de reação. A desativação quase total do catalisador deve-se, provavelmente, ao aumento da concentração de ácidos gordos livres no meio, causado pela parcial deterioração do óleo aquecido, e à possível presença de umidade no sistema.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo do presente trabalho foi contribuir para a viabilidade técnica do uso, na síntese de biodiesel, de reator de membrana polimérica compósita com CaO derivado de resíduos aplicado como catalisador. Dois objetivos específicos orientaram o direcionamento da pesquisa:

- Otimizar a atividade catalítica do CaO procedente de cascas de ovo, ostra e amêijoas;
- Melhorar o balanço entre atividade e seletividade da membrana polimérica, e avaliar sua estabilidade.

8.1 Principais conclusões

O Capítulo 3 centralizou-se na otimização da atividade catalítica de CaO derivado de cascas de ovo, ostra e amêijoas. Foram apresentados resultados de duas técnicas aplicadas para aumentar a área de superfície do catalisador, o qual foi avaliado em reações de metanólise do óleo de soja em reator batelada. O melhor resultado foi obtido com o catalisador derivado de casca de ostra submetido a dois ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD2), com área superficial quase 9 vezes maior que a do catalisador não tratado e atividade quase 3 vezes maior. OHYD2 foi empregado nas etapas do trabalho que sucederam este estudo.

O Capítulo 4 iniciou a apresentação do trabalho desenvolvido com membranas poliméricas na síntese de biodiesel, tendo por base resultados prévios do grupo de pesquisa. Alterações na técnica de produção de membranas de PVA alcançou resultados positivos, como a melhor dispersão das partículas de catalisador ESC ao longo da espessura da membrana e melhor reprodutibilidade do método, além de reduzir a perda de catalisador em 86%. As performances foram avaliadas através de reações com óleo de soja em reator de membrana do tipo contator. Houve redução de 12 h no período de indução com aplicação do novo método de preparação. A posterior substituição do catalisador ESC pelo catalisador otimizado (OHYD2) aumentou 25% a atividade catalítica da membrana. Houve permeação indesejada de FAME (3,0% mol/mol) e óleo não reagido (4,0% mol/mol) para o balão do resíduo reacional com o uso da membrana PVA20OHYD2HDI14. No entanto, a seletividade do glicerol e, portanto, separação de FAME e glicerol, foi mantida. O Capítulo 4 apresentou ainda um modelo cinético mais completo para o sistema, exibindo boa correlação com os dados experimentais de conversão e permeação de ésteres, glicerol e triglicéridos.

Os resultados obtidos no estudo de reticulação do Capítulo 5, juntamente com resultados dos demais trabalhos do grupo realizados até então, indicam que a aplicação de HDI até 14% de reticulação tem efeito espaçador nas matrizes de PVA, contribuindo positivamente para o transporte dos reagentes através da membrana. O efeito espaçador aumenta com a reticulação de 20%, entretanto, o drástico aumento do transporte por convecção dos triglicéridos conduziu à perda de atividade catalítica da

membrana PVA20OHD2HDI20. O aumento da componente convectiva foi ainda mais pronunciado com o aumento da carga de catalisador de 20% para 40%. Neste caso, foi provavelmente devido à contribuição das partículas de catalisador à reticulação do polímero e à possível presença de fissuras na membrana. Uma redução mais acentuada na atividade catalítica foi observada.

No Capítulo 6, membranas catalíticas compósitas com blendas de PVA/KCA em diferentes concentrações foram preparadas e testadas na síntese de biodiesel. A presença de KCA no momento da formação da matriz polimérica e sua eliminação posterior na etapa de inversão de fases resultaram na formação de uma estrutura esponjosa. Quanto maior a concentração de KCA na blenda, maior a concentração de espaços vazios. Em teste em reator de membrana, a membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14 alcançou conversão de triglicéridos similar à membrana PVA20OHD2HDI14 e o período de indução foi praticamente inexistente. A seletividade do glicerol manteve-se; a permeação de óleo não reagido foi eliminada, porém, a permeação de FAME para o lado do metanol foi de 8,4% mol/mol.

No Capítulo 7, consta os estudos da estabilidade e da seletividade da membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14, neste último, o aumento progressivo da camada separativa foi avaliado. A coluna com resina de troca catiônica, adicionada ao sistema na saída da câmara de óleo do reator, reduziu em cerca de 70% a transferência de cálcio da membrana para o balão de óleo. Entretanto, a perda de carga adicional causou aumento da pressão na câmara de óleo, tendo como consequência o aumento da permeação de ésteres através da membrana para o lado do metanol. O fenômeno comprometeu a avaliação do método proposto para redução da permeação de FAME. Porém, o aumento da camada separativa causou diminuição da sorção de metanol e consequente redução da velocidade de reação, mostrando-se não adequado à proposta do sistema. O teste de estabilidade comprovou que a membrana mantém atividade catalítica após o final da primeira reação (68 h), porém bastante reduzida. A desativação quase total do catalisador deve-se, provavelmente, ao aumento da concentração de ácidos gordos livres no meio, causado pela parcial deterioração do óleo aquecido, e à possível presença de umidade no sistema.

Resultados importantes relativamente à atividade do CaO de cascas residuais e ao balanço entre atividade e seletividade de membranas poliméricas foram alcançados, sendo possível afirmar que o objetivo principal da tese foi alcançado.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Reatores de membrana catalítica, como já exposto ao longo deste documento, têm potencial para reduzir custos do processo de produção de biodiesel associados às etapas de separação e purificação dos produtos. Para além disso, a proposta desta tese possibilita a valorização de resíduos da indústria alimentícia ao empregá-los como catalisadores da reação. Alguns passos importantes foram dados na viabilidade técnica do sistema, porém ainda há um caminho a ser percorrido.

Sugere-se alguns testes em reator de membrana, utilizando como referência a membrana com melhores resultados até então (80PVA20KCA20OHD2HDI14):

- Aumento da carga de catalisador de 20% para 25% ou 30%;
- Eliminação da etapa de imersão em glicerol;

- Aumento da camada separativa com novos polímeros sintéticos ou naturais.

Sugere-se ainda novo dimensionamento de coluna de troca iónica ou alterações no sistema de alimentação do óleo (caudal) para minimizar o efeito de aumento de pressão na câmara de óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. S. Santana, D. S. Tortola, É. M. Reis, J. L. Silva, and O. P. Taranto, "Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 302, pp. 752–762, 2016.
- [2] M. Mittelbach, "Advances in biodiesel catalysts and processing technologies," in *Advances in Biodiesel Production: Processes and Technologies*, R. Luque and J. A. Melero, Eds. Woodhead Publishing Ltd, 2012, pp. 133–153.
- [3] S. Yan, C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley, and K. Y. S. Ng, "Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis," *Top. Catal.*, vol. 53, no. 11–12, pp. 721–736, 2010.
- [4] D. Marinković, M. Stanković, A. Veličković, J. Avramović, M. Miladinović, O. Stamenković, V. Veljković, and D. Jovanović, "Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1387–1408, 2016.
- [5] J. Boro, D. Deka, and A. J. Thakur, "A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 904–910, 2012.
- [6] N. Viriya-Empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B. Yoosuk, and K. Faungnawakij, "Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes," *Fuel*, vol. 92, pp. 239–244, 2012.
- [7] S. B. Živković, M. V. Veljković, I. B. Banković, I. M. Krstić, S. Konstantinović, S. B. Ilić, J. M. Avramović, O. S. Stamenković, and V. B. Veljković, "Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. July 2016, pp. 222–247, 2017.
- [8] M. A. Dubé, A. Y. Tremblay, and J. Liu, "Biodiesel production using a membrane reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 3, pp. 639–647, 2007.
- [9] W. Xu, L. Gao, S. Wang, and G. Xiao, "Biodiesel production from soybean oil in a membrane reactor over hydrotalcite based catalyst: An optimization study," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 6738–6742, 2013.
- [10] L. Guerreiro, J. E. Castanheiro, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, A. M. Ramos, and J. Vital, "Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes," *Catal. Today*, vol. 118, no. 1–2, pp. 166–171, 2006.
- [11] M. Zhu, B. He, W. Shi, Y. Feng, J. Ding, J. Li, and F. Zeng, "Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production," *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2299–2304, 2010.
- [12] T. A. Hassan, V. K. Rangari, R. K. Rana, and S. Jeelani, "Sonochemical effect on size reduction of CaCO₃ nanoparticles derived from waste eggshells," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, pp. 1308–1315, 2013.
- [13] B. Yoosuk, P. Udomsap, B. Puttasawat, and P. Krasae, "Improving transesterification activity of CaO with hydration technique," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 3784–3786, 2010.
- [14] J. P. R. Valentim, "Membranas compósitas de poli(álcool vinílico)/óxido de cálcio

cataliticamente activas na metanólise de triglicéridos. Estudo dos efeitos da reticulação e da carga de catalisador,” Dissertação de Mestrado, Universidade NOVA de Lisboa - FCT, 2016.

- [15] V. Bourgeais and M. Sturc, “Energy consumption in 2015,” *Eurostat News Release*, no. February, p. 31/2017, 2017.
- [16] IPCC, “Climate change 2007: the physical science basis,” *Intergov. Panel Clim. Chang.*, vol. 446, no. 7137, pp. 727–8, 2007.
- [17] “Oil and Petroleum Products - a statistical overview,” *Eurostat*, 2017. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Oil_and_petroleum_products_-_a_statistical_overview. [Accessed: 14-Nov-2017].
- [18] B. Flach, S. Lieberz, M. Rondon, B. Williams, and C. Teiken, “EU Annual Biofuels Report,” *USDA Foreign Agric. Serv.*, 2017.
- [19] REN21, “Renewables 2017: Global Status Report,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. October 2016, pp. 1256–1270, 2017.
- [20] “Renewable energy statistics,” *Eurostat*, 2017. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics. [Accessed: 13-Nov-2017].
- [21] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe, “A review of current technology for biodiesel production: State of the art,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 276–297, 2014.
- [22] M. M. Hasan and M. M. Rahman, “Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. March, pp. 938–948, 2017.
- [23] L. Lin, Z. Cunshan, S. Vittayapadung, S. Xiangqian, and D. Mingdong, “Opportunities and challenges for biodiesel fuel,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 1020–1031, 2011.
- [24] A. Demirbas, “Progress and recent trends in biodiesel fuels,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 1, pp. 14–34, 2009.
- [25] G. Knothe, J. Van Gerpen, and J. Krah, *The Biodiesel Handbook*, vol. 1. 2005.
- [26] J. C. J. Bart, N. Palmeri, and S. Cavallaro, *Biodiesel Science and Technology: From Soil to Oil*. CRC Press, 2010.
- [27] M. Balat and H. Balat, “Progress in biodiesel processing,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 6, pp. 1815–1835, Jun. 2010.
- [28] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, and J. Kim, “Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 12, pp. 1502–1514, 2009.
- [29] D. Y. C. Leung, X. Wu, and M. K. H. Leung, “A review on biodiesel production using catalyzed transesterification,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, 2010.
- [30] Y. Zhang, M. A. Dubé, D. D. McLean, and M. Kates, “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment,” *Bioresour. Technol.*, vol. 89, no. 1, pp. 1–16, 2003.
- [31] J. Van Gerpen, “Biodiesel processing and production,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 10, pp. 1097–1107, 2005.
- [32] A. Mohammadshirazi, A. Akram, S. Rafiee, and E. Bagheri Kalhor, “Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 33, pp. 44–49, 2014.

- [33] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, and H. Mazaheri, "A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil," *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 683–710, 2013.
- [34] G. Knothe and L. F. Ranzon, "Biodiesel Fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 58, pp. 36–59, 2017.
- [35] M. Faried, M. Samer, E. Abdelsalam, R. S. Yousef, Y. A. Attia, and A. S. Ali, "Biodiesel production from microalgae: Processes, technologies and recent advancements," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. May, pp. 893–913, 2017.
- [36] M. L. Granados, M. D. Z. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, and J. L. G. Fierro, "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, no. 3, pp. 317–326, 2007.
- [37] D. Kusdiana and S. Saka, "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 5, pp. 693–698, 2001.
- [38] Y. Hua Tan, M. O. Abdullah, and C. Nolasco-Hipolito, "The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 47, pp. 589–603, 2015.
- [39] A. P. S. Chouhan and A. K. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4378–4399, 2011.
- [40] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, and W. J. N. Fernando, "Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 1–10, 2009.
- [41] A. K. Agarwal, R. A. Agarwal, T. Gupta, and B. R. Gurjar, Eds., *Biofuels: Technology, Challenges and Prospects*, 1st ed. Springer Singapore, 2017.
- [42] M. A. B. Alves and J. C. V. Serra, "Bases tecnológicas da obtenção de biodiesel," in *Energia, Economia, Rotas Tecnológicas*, vol. 1, Y. V. Abreu, M. A. G. Oliveira, and S. M.-G. Guerra, Eds. eumed.net, 2012, pp. 214–236.
- [43] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, S. Zabala, and L. M. Gandía, "Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 305–313, 2008.
- [44] A. Kawashima, K. Matsubara, and K. Honda, "Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 9, pp. 3439–3443, Jun. 2008.
- [45] I. Reyero, F. Bimbela, A. Navajas, G. Arzamendi, and L. M. Gandía, "Issues concerning the use of renewable Ca-based solids as transesterification catalysts," *Fuel*, vol. 158, pp. 558–564, 2015.
- [46] W. Roschat, T. Siritanon, B. Yoosuk, and V. Promarak, "Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst," *Energy Convers. Manag.*, vol. 108, pp. 459–467, 2016.
- [47] A. A. Refaat, "Biodiesel production using solid metal oxide catalysts," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 203–221, 2010.
- [48] G. R. Peterson and W. P. Scarrar, "Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no. 10, pp. 1593–1597, 1984.
- [49] P.-L. Boey, G. P. Maniam, and S. A. Hamid, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 15–22, Mar. 2011.
- [50] M. Kouzu and J. S. Hidaka, "Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review," *Fuel*, vol. 93, pp. 1–12, 2012.

- [51] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, and J. Hidaka, "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2798–2806, 2008.
- [52] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, and X. Piao, "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst," *Fuel*, vol. 87, no. 2, pp. 216–221, 2008.
- [53] D. Vujicic, D. Comic, A. Zarubica, R. Micic, and G. Boskovic, "Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst," *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 2054–2061, 2010.
- [54] Z. Wei, C. Xu, and B. Li, "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 2883–2885, 2009.
- [55] D. A. Oliveira, P. Benelli, and E. R. Amante, "A literature review on adding value to solid residues: Egg shells," *J. Clean. Prod.*, vol. 46, pp. 42–47, 2013.
- [56] G.-L. Yoon, B.-T. Kim, B.-O. Kim, and S.-H. Han, "Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell," *Waste Manag.*, vol. 23, no. 9, pp. 825–834, 2003.
- [57] N. Viriya-Empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, and K. Faungnawakij, "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 3765–3767, 2010.
- [58] A. Buasri, T. Rattanapan, C. Boonrin, C. Wechayan, and V. Loryuenyong, "Oyster and pyramidella shells as heterogeneous catalysts for the microwave-assisted biodiesel production from jatropha curcas oil," *J. Chem.*, vol. 2015, 2015.
- [59] N. Nakatani, H. Takamori, K. Takeda, and H. Sakugawa, "Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 1510–1513, 2009.
- [60] R. Rezaei, M. Mohadesi, and G. R. Moradi, "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst," *Fuel*, vol. 109, pp. 534–541, 2013.
- [61] A. Buasri, N. Chaiyut, V. Loryuenyong, P. Worawanitchaphong, and S. Trongyong, "Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production," *Sci. World J.*, vol. 460923, no. 7, 2013.
- [62] P. Nair, B. Singh, S. N. Upadhyay, and Y. C. Sharma, "Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from Mereterix mereterix as a heterogeneous catalyst," *J. Clean. Prod.*, vol. 29–30, pp. 82–90, 2012.
- [63] A. A. Jazie, H. Pramanik, and A. S. K. Sinha, "Egg shell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production," *Int. J. Sustain. Dev. Green Econ.*, no. 1, pp. 2315–4721, 2013.
- [64] L. Marques, R. Maria, A. Saboya, N. De Sousa, J. Antonio, E. Rodríguez-castellón, C. Loureiro, C. Jr, and R. Silveira, "Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 151, pp. 207–213, 2014.
- [65] P. Khemthong, C. Luadthong, W. Nualpaeng, P. Changsuwan, P. Tongprem, N. Viriya-Empikul, and K. Faungnawakij, "Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production," *Catal. Today*, vol. 190, no. 1, pp. 112–116, 2012.
- [66] Y. Hua Tan, M. Omar Abdullah, C. Nolasco-Hipolito, and Y. Hin Taufiq-Yap, "Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance," *Appl. Energy*, vol. 160, pp. 58–70, 2015.
- [67] Y. C. Sharma, B. Singh, and J. Korstad, "Application of an efficient nonconventional

- heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from pongamia pinnata oil," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 3223–3231, 2010.
- [68] G. Joshi, D. S. Rawat, B. Y. Lamba, K. K. Bisht, P. Kumar, N. Kumar, and S. Kumar, "Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides," *Energy Convers. Manag.*, vol. 96, pp. 258–267, 2015.
 - [69] S. Hu, Y. Wang, and H. Han, "Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, pp. 3627–3635, 2011.
 - [70] S. Niju, K. M. Meera, S. Begum, and N. Anantharaman, "Modification of egg shell and its application in biodiesel production," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 18, pp. 702–706, 2014.
 - [71] F. P. De Sousa, G. P. Dos Reis, C. C. Cardoso, W. N. Mussel, and V. M. D. Pasa, "Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 1970–1977, 2016.
 - [72] S. Gryglewicz, "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. February, 1999.
 - [73] N. Oueda, Y. L. Bonzi-Coulibaly, and I. W. K. Ouédraogo, "Deactivation Processes, Regeneration Conditions and Reusability Performance of CaO or MgO Based Catalysts Used for Biodiesel Production—A Review," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 8, no. 1, pp. 94–122, 2017.
 - [74] M. L. Granados, D. Martín Alonso, I. Sá Daba, R. Mariscal, and P. Oco N, "Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO," *Appl. Catal. B Environ. J.*, vol. 89, p. 265, 2009.
 - [75] A. C. Alba-Rubio, M. L. Alonso Castillo, M. C. G. Albuquerque, R. Mariscal, C. L. Cavalcante, and M. L. Granados, "A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst," *Fuel*, vol. 95, pp. 464–470, 2012.
 - [76] M. Kouzu, S.-Y. Yamanaka, J.-S. Hidaka, and M. Tsunomori, "Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol," *Appl. Catal. A Gen. J.*, vol. 355, pp. 94–99, 2009.
 - [77] M. Kouzu and J. S. Hidaka, "Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchange resin," *Fuel*, vol. 105, pp. 318–324, 2013.
 - [78] M. R. Rahimpour, "Membrane reactors for biodiesel production and processing," in *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 289–312.
 - [79] Z. Qiu, L. Zhao, and L. Weatherley, "Process intensification technologies in continuous biodiesel production," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 4, pp. 323–330, 2010.
 - [80] S. H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, and S. H. Tan, "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 6, pp. 1364–1380, 2012.
 - [81] W. J. Koros, Y. H. Ma, and T. Shimidzu, "Terminology for Membranes and Membrane Processes," *IUPAC, Pure Appl. Chem.*, vol. 68, no. 7, pp. 1479–1489, 1996.
 - [82] P. Cao, M. A. Dubé, and A. Y. Tremblay, "High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 11, pp. 1028–1036, 2008.
 - [83] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, and N. M. N. Sulaiman, "Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 5051–5062, 2011.

- [84] S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. A. Raman, and N. M. N. Sulaiman, "A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1095–1102, 2011.
- [85] L. Gao, W. Xu, and G. Xiao, "Modeling of biodiesel production in a membrane reactor using solid alkali catalyst," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 122, pp. 122–127, Dec. 2017.
- [86] M. G. Buonomenna, S. H. Choi, and E. Drioli, "Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 26–34, 2010.
- [87] A. C. Habert, C. P. Borges, and R. Nobrega, *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.
- [88] I. Pinnau and B. D. Freeman, "Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview," in *Membrane Formation and Modification*, I. Pinnau and B. D. Freeman, Eds. Washington: American Chemical Society, 1999.
- [89] J. Vital and J. M. Sousa, "Polymeric membranes for membrane reactors," in *Handbook of Membrane Reactors*, A. Basile, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 3–41.
- [90] H. Strathmann, L. Giorno, and E. Drioli, "Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation," in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 2010, pp. 91–112.
- [91] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, 2010.
- [92] D. Kumar and A. Ali, "Nanocrystalline K–CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties," *Biomass and Bioenergy*, vol. 46, pp. 459–468, 2012.
- [93] N. Asikin-Mijan, H. V. Lee, and Y. H. Taufiq-Yap, "Synthesis and catalytic activity of hydration-dehydration treated clamshell derived CaO for biodiesel production," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 102, pp. 368–377, 2015.
- [94] N. S. Lani, N. Ngadi, N. Y. Yahya, and R. A. Rahman, "Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production," *J. Clean. Prod.*, vol. 146, pp. 116–124, 2017.
- [95] Y. Tang, J. Xu, J. Zhang, and Y. Lu, "Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts," *J. Clean. Prod.*, vol. 42, pp. 198–203, 2013.
- [96] C. Costa, J. Lopes, F. Lemos, and F. R. Ribeiro, "Activity–acidity relationship in zeolite Y: Part 2. Determination of the acid strength distribution by temperature programmed desorption of ammonia," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 144, no. 1, pp. 221–231, 1999.
- [97] V. B. Veljković, O. S. Stamenković, Z. B. Todorović, M. L. Lazić, and D. U. Skala, "Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide," *Fuel*, vol. 88, no. 9, pp. 1554–1562, 2009.
- [98] O. S. Stamenković, V. B. Veljković, Z. B. Todorović, M. L. Lazić, I. B. Banković-Ilić, and D. U. Skala, "Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4423–4430, Jun. 2010.
- [99] I. Lukić, Že. Kesić, S. Maksimović, M. Zdujić, J. Krstić, and D. Skala, "Kinetics of heterogeneous methanolysis of sunflower oil with CaO–ZnO catalyst: influence of different hydrodynamic conditions," *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 20, no. 3, pp. 425–439, 2014.
- [100] M. R. Miladinović, J. B. Krstić, M. B. Tasić, O. S. Stamenković, and V. B. Veljković, "A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 9, pp. 1740–1752, 2014.
- [101] M. B. Tasić, M. R. Miladinović, O. S. Stamenković, V. B. Veljković, and D. U. Skala, "Kinetic Modeling of Sunflower Oil Methanolysis Catalyzed by Calcium-Based Catalysts," *Chem. Eng.*

- Technol.*, vol. 38, no. 9, pp. 1550–1556, 2015.
- [102] M. Sánchez, J. M. Marchetti, N. El Boulifi, J. Aracil, and M. Martínez, “Kinetics of Jojoba oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst,” *Chem. Eng. J.*, vol. 262, no. February, pp. 640–647, 2015.
 - [103] M. Miladinović, M. Tasić, O. Stamenković, V. Veljković, and D. Skala, “Further study on kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts,” *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 22, no. 2, pp. 137–144, 2016.
 - [104] M. Ni and B. D. Ratner, “Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Technique - An XPS and TOF-SIMS study,” *Natl. Institue Heal.*, vol. 40, no. 10, pp. 1356–1361, 2014.
 - [105] B. Yoosuk, P. Udomsap, B. Puttasawat, and P. Krasae, “Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 135–141, 2010.
 - [106] D. Kumar and A. Ali, “Nanocrystalline K-CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 46, pp. 459–468, 2012.
 - [107] R. Molinder, T. P. Comyn, N. Hondow, J. . Parker, and V. Dupont, “In situ Xray diffraction of CaO based CO₂ sorbents,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 10, pp. 8958–8969, 2012.
 - [108] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, and Z. Xie, “Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 969–981, 2009.
 - [109] Z. Corzo-González, M. I. Loria-Bastarrachea, E. Hernández-Núñez, M. Aguilar-Vega, and M. O. González-Díaz, “Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production,” *Polym. Bull.*, vol. 74, pp. 2741–2754, 2017.
 - [110] R. Nobrega, M. Garcia, and A. Habert, “Síntese e Caracterização de Membranas Poliméricas Para Uso na Desidratação de Etanol por Pervaporação,” *Revistapolimeros.Org.Br*, no. 21.
 - [111] C. E. Tsai, C. W. Lin, and B. J. Hwang, “A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes with high sulfonation,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 8, pp. 2166–2173, 2010.
 - [112] M. Ilc, “FT-IR study of gamma-radiation induced degradation of polyvinyl alcohol (PVA) and PVA / humic acids blends,” pp. 9–13, 2010.
 - [113] S. Zhang and H. Yu, “Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions,” vol. 38, pp. 309–316, 2004.
 - [114] J. T. Martins, A. I. Bourbon, A. C. Pinheiro, B. W. S. Souza, M. A. Cerqueira, and A. A. Vicente, “Biocomposite Films Based on κ-Carrageenan/Locust Bean Gum Blends and Clays: Physical and Antimicrobial Properties,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 2081–2092, 2013.
 - [115] F. F. Applications, “Hydrogels from Biopolymer Hybrid for Biomedical, Food, and Functional Food Applications,” pp. 997–1011, 2012.
 - [116] G. J. Manuhara, D. Praseptiangga, and R. A. Riyanto, “Extraction and Characterization of Refined K-carrageenan of Red Algae [*Kappaphycus alvarezii* (Doty ex P . C . Silva , 1996)] Originated from Karimun Jawa Islands,” *Aquat. Procedia*, vol. 7, pp. 106–111, 2016.
 - [117] J. B. C. Papers, M. Doi, T. Barbeyron, G. Michel, P. Potin, B. Henrissat, and B. Kloareg, “ι-Carrageenases Constitute a Novel Family of Glycoside Hydrolases , Unrelated to That of κ - Carrageenases *,” vol. 275, no. 45, pp. 35499–35505, 2000.
 - [118] P. Wu and M. Imai, “Novel Biopolymer Composite Membrane Involved with Selective Mass Transfer and Excellent Water Permeability,” in *Advancing Desalination*, INTECH, 2012, pp. 57–82.

ANEXOS

Anexo A: Determinação da temperatura de calcinação na técnica de hidratação do CaO.

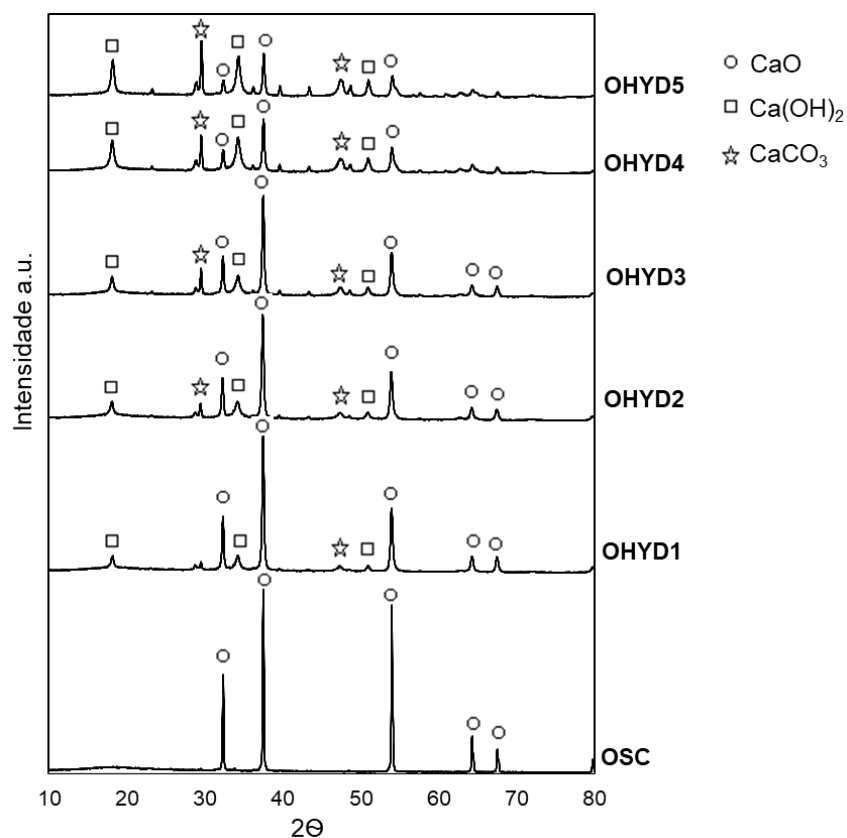


Figura A.1. Difratogramas de raios-X de catalisadores derivados de casca de ostra. OSC – amostra calcinada. OHYD n - amostras submetidas a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação, em que temperatura de calcinação nos ciclos foi de 600 °C.

Anexo B: Termogramas TGA/DSC.

Resultados das análises de TGA/DSC dos catalisadores provenientes de cascas de amêijoia e ostra (Capítulo 3).

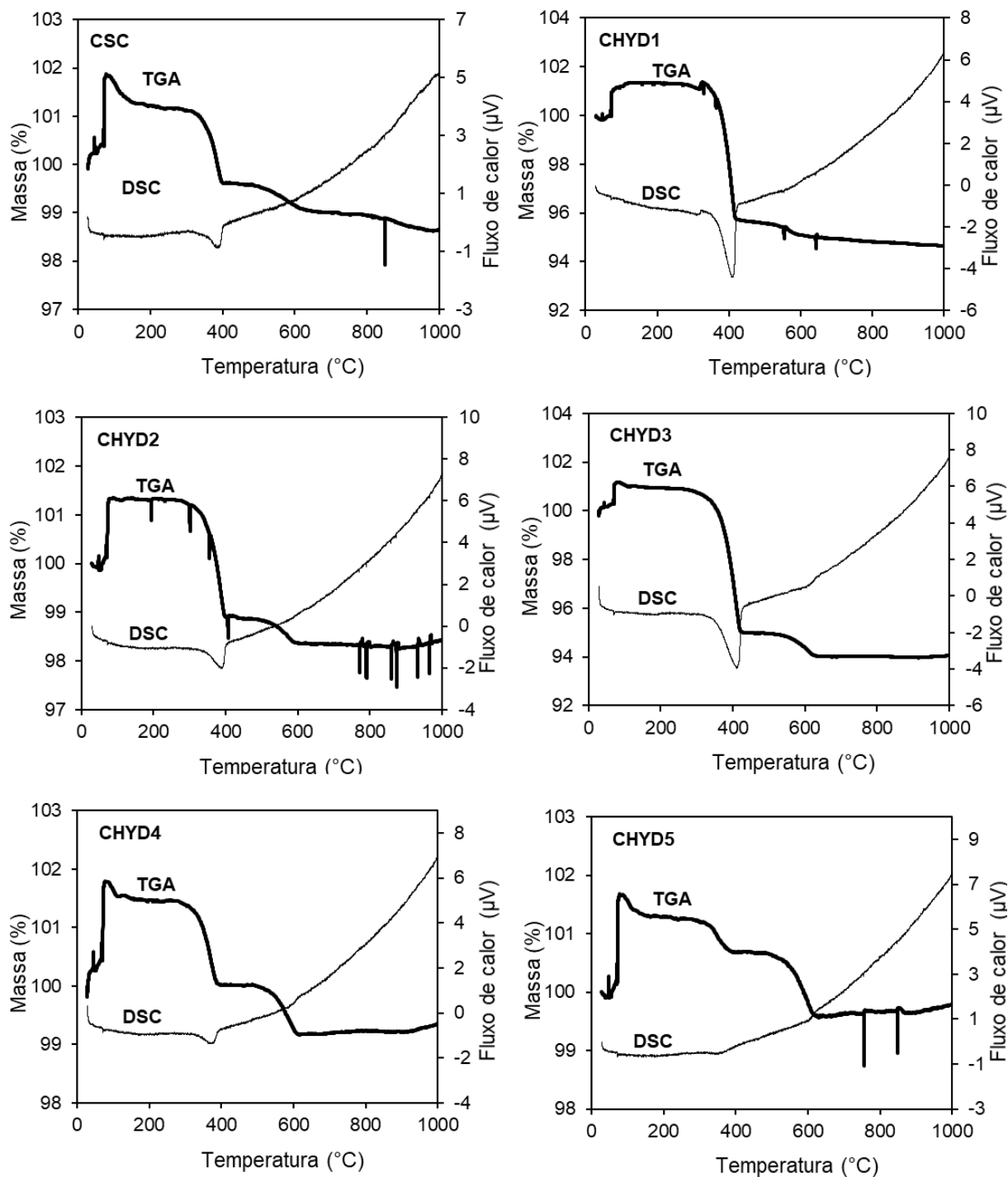


Figura B.1. Termogramas TG/DSC das cascas de amêijoia calcinadas (CSC) e submetidas a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (CHYD n).

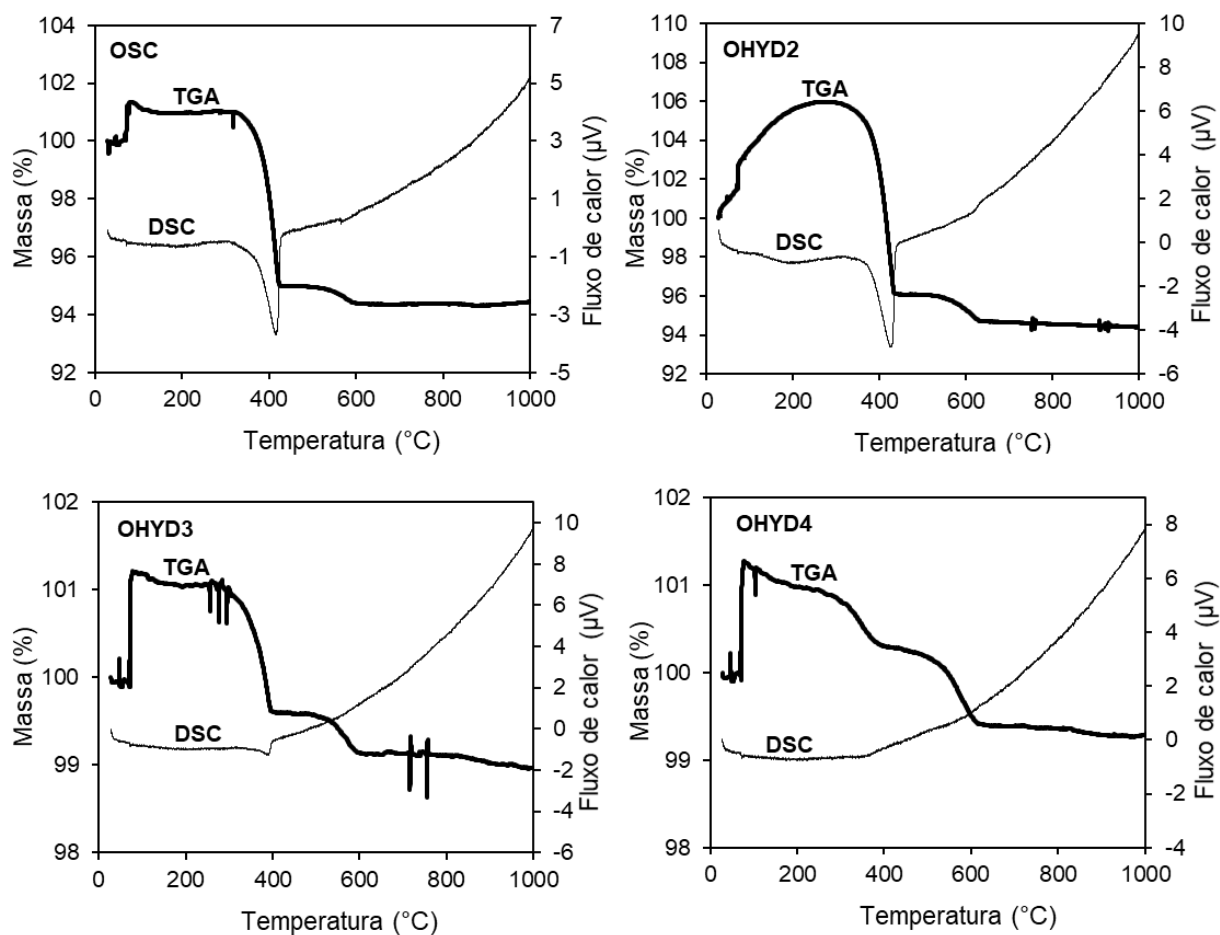
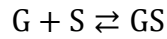
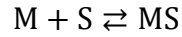


Figura B.2. Termogramas TGA/DSC das cascas de ostra calcinadas (OSC) e submetidas a n ciclos de hidratação-desidratação-calcinação (OHYD n).

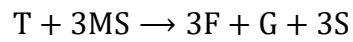
Anexo C: Dedução da lei de velocidade.

O modelo cinético apresentado no Capítulo 3, para reação de transesterificação de óleo vegetal via catálise heterogênea básica, utiliza a lei de velocidade deduzida conforme segue:



$$K_M = \frac{C_{MS}}{C_M C_S} \quad \therefore \quad C_{MS} = K_M C_M C_S$$

$$K_G = \frac{C_{GS}}{C_G C_S} \quad \therefore \quad C_{GS} = K_G C_G C_S$$



$$r = -r_T = k C_T C_{MS}^3 = k C_T K_M^3 C_M^3 C_S^3$$

$$C_t = C_S + C_{MS} + C_{GS} = (1 + K_M C_M + K_G C_G) C_S$$

$$C_S = \frac{C_t}{(1 + K_M C_M + K_G C_G)}$$

$$r = -r_T = k C_T C_{MS}^3 = \frac{k C_t^3 K_M^3 C_M^3 C_T}{(1 + K_M C_M + K_G C_G)^3}$$

Fazendo-se

$$k = k C_t^3$$

Em condições de largo excesso de metanol pode-se considerar $C_M = C_{M0}$, e então:

$$r = -r_T = \frac{k K_M^3 C_{M0}^3 C_T}{(1 + K_{M0} C_{M0} + K_G C_G)^3}$$

Anexo D: Desconvolução por curvas de Gauss.

Nas figuras a seguir, apresentam-se os gráficos com as curvas obtidas em análises FTIR (Capítulos 5 e 7) e suas desconvoluições por curvas de gauss.

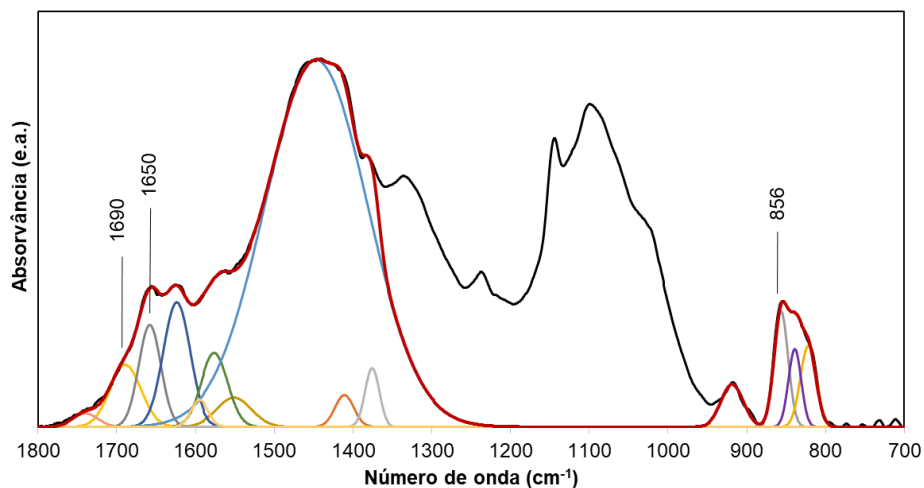


Figura D.1. Espectro FTIR (—) da membrana PVA20OHYD2HDI14 e soma das curvas de desconvolução (—).

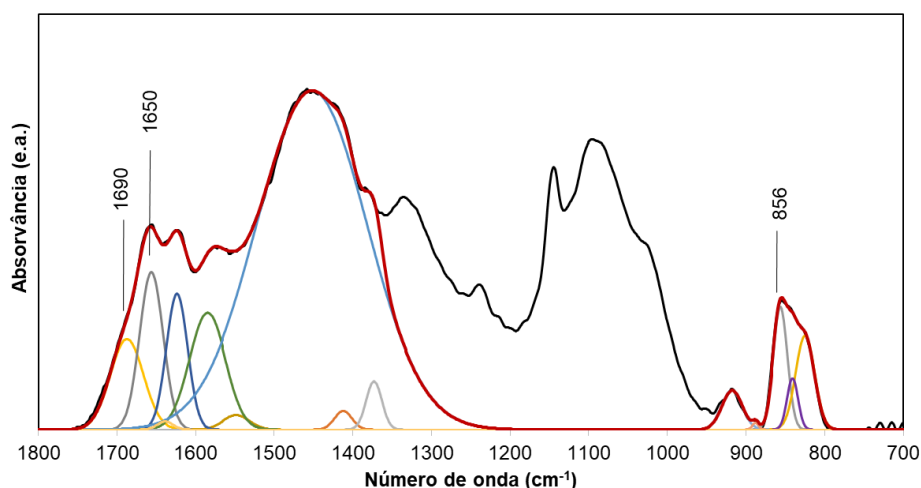


Figura D.2. Espectro FTIR (—) da membrana PVA20OHYD2HDI20 e soma das curvas de desconvolução (—).

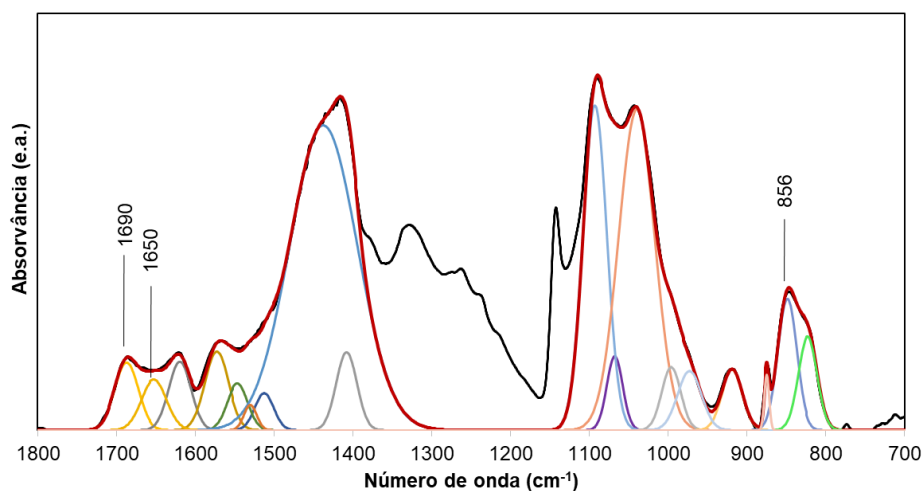


Figura D.3. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana PVA40OHYD2HDI14 e soma das curvas de desconvolução (—).

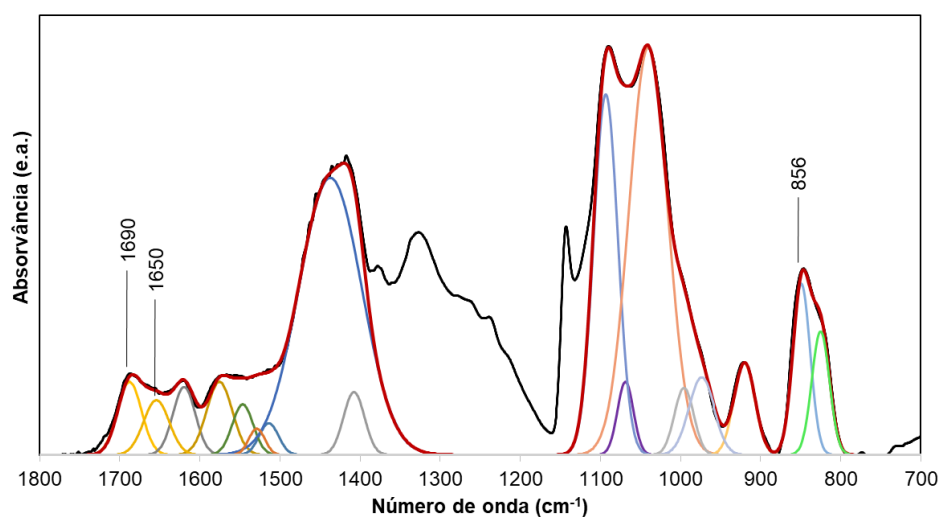


Figura D.4. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS1 e soma das curvas de desconvolução (—).

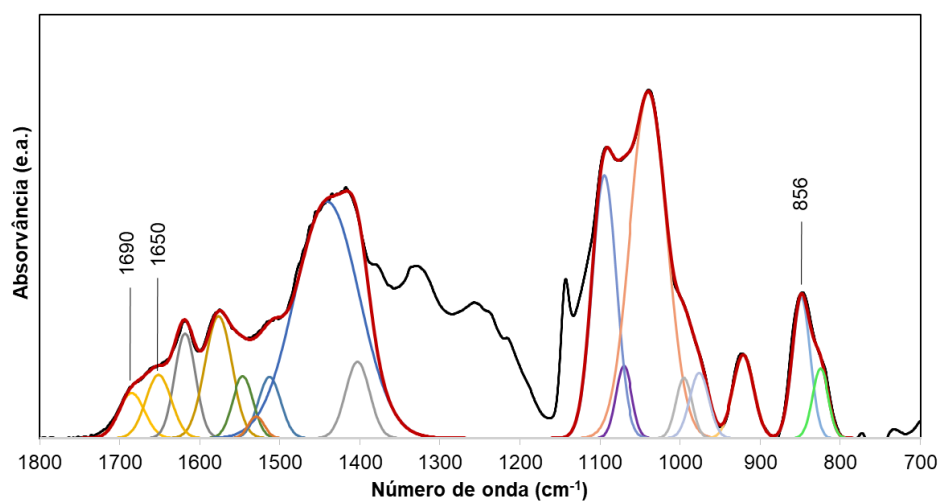


Figura D.5. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS2 e soma das curvas de desconvolução (—).

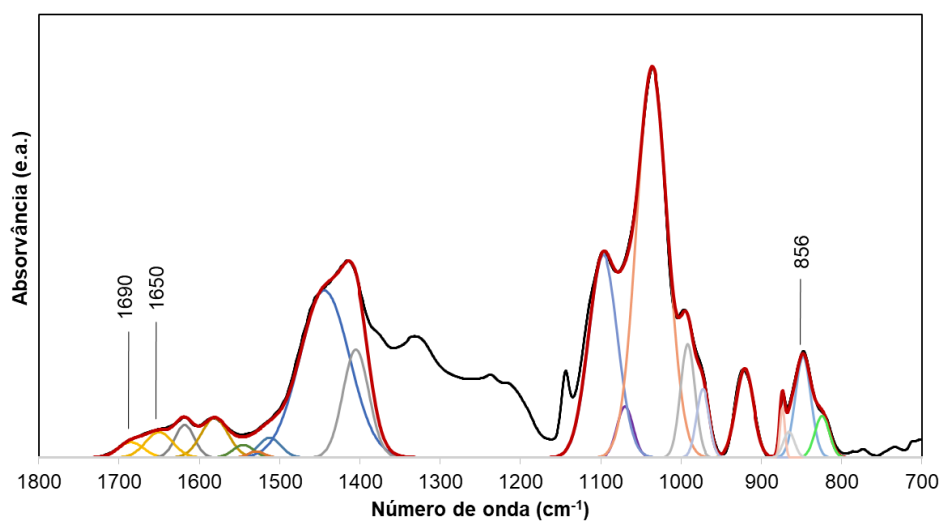


Figura D.6. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS3 e soma das curvas de desconvolução (—).

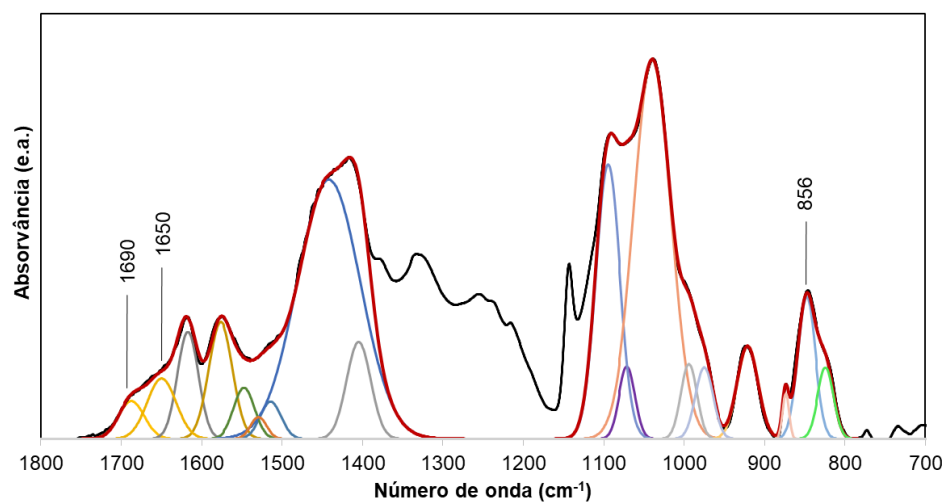


Figura D.7. Espectro FTIR-ATR (—) da membrana 80PVA20KCA20OHYD2HDI14-CS4 e soma das curvas de desconvolução (—).

Anexo E: Permeação de glicerol.

No Anexo E são exibidos os gráficos com os resultados de ensaios em reator de membrana dos Capítulos 5, 6 e 7 referentes à permeação de glicerol.

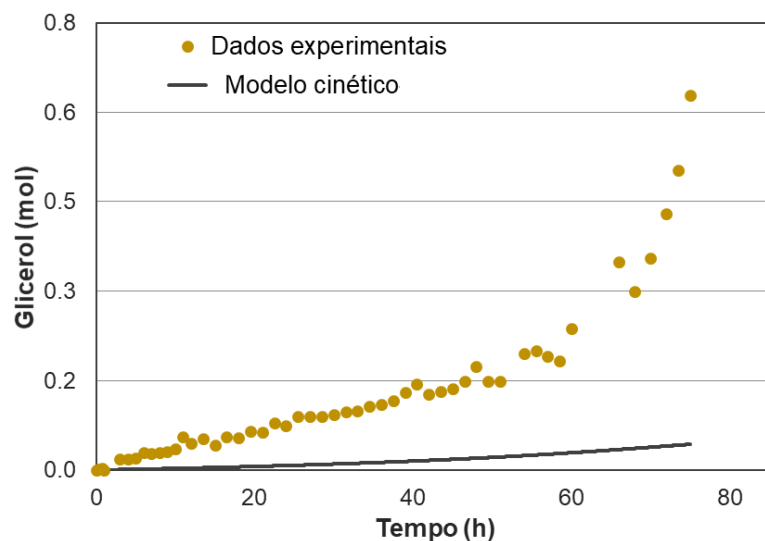


Figura E.1. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA20OHYD2HDI20.

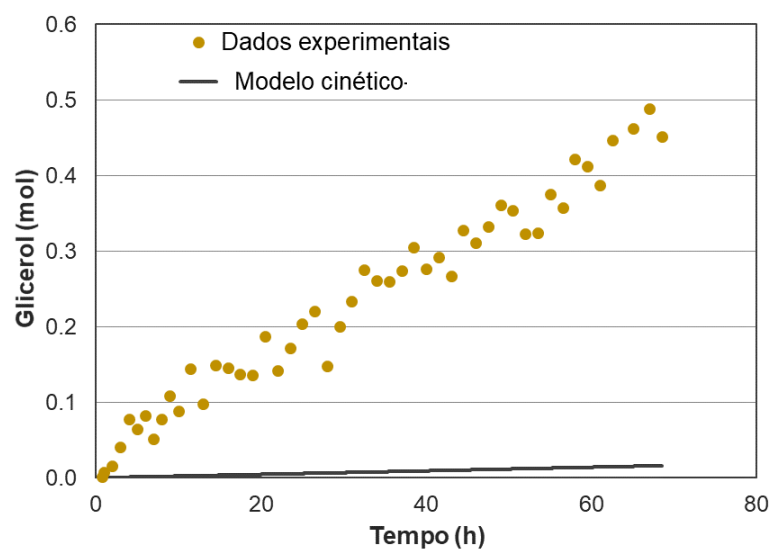


Figura E.2. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana PVA40OHYD2HDI14.

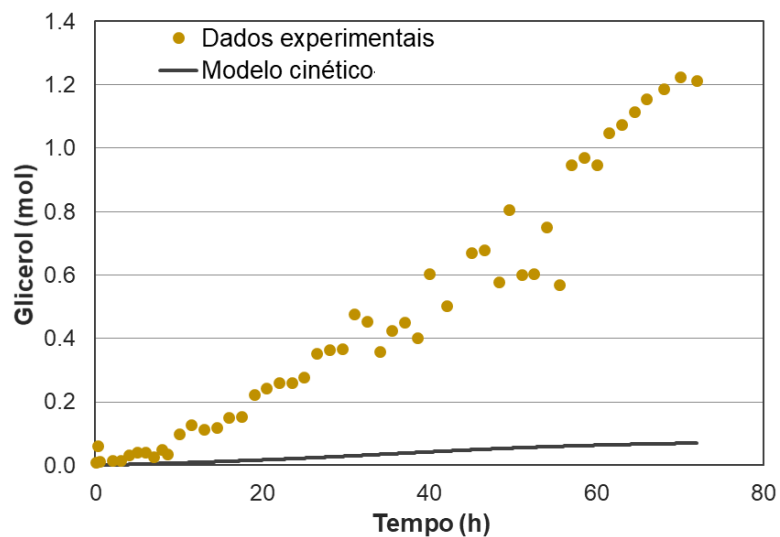


Figura E.3. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14.

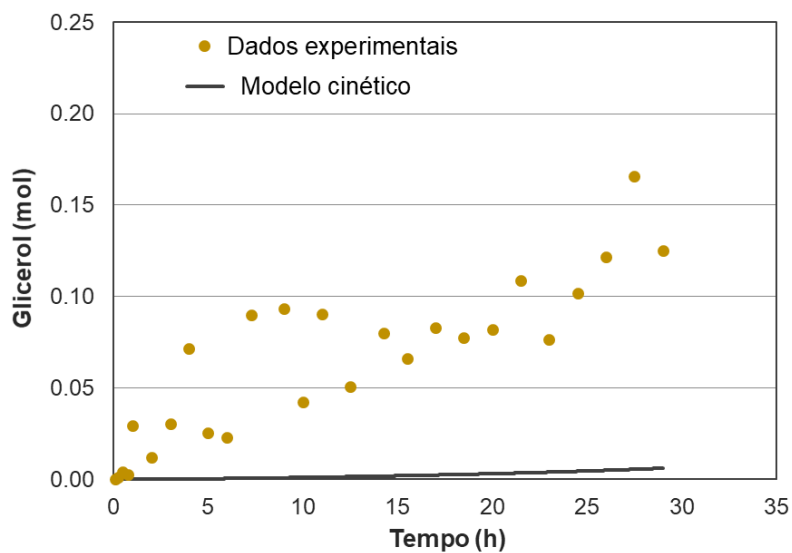


Figura E.4. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2.

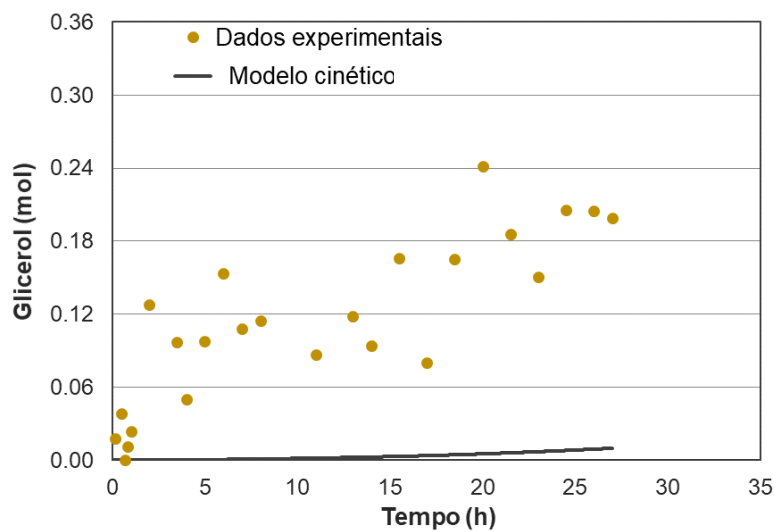


Figura E.5. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS3.

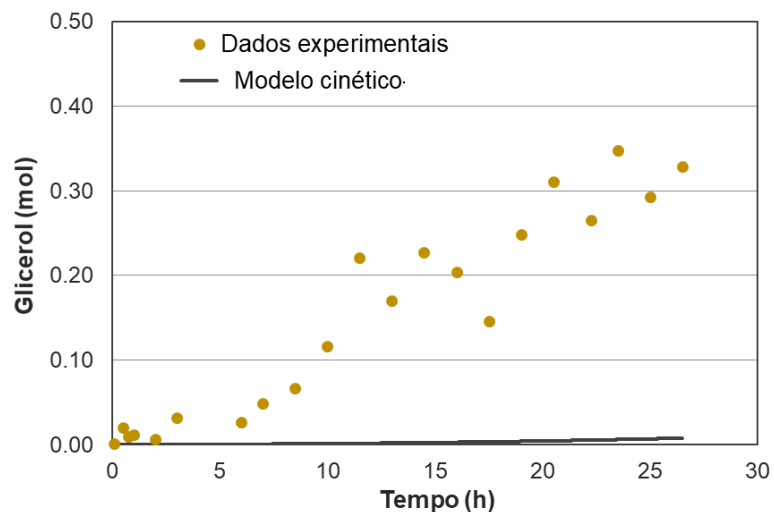


Figura E.6. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS4.

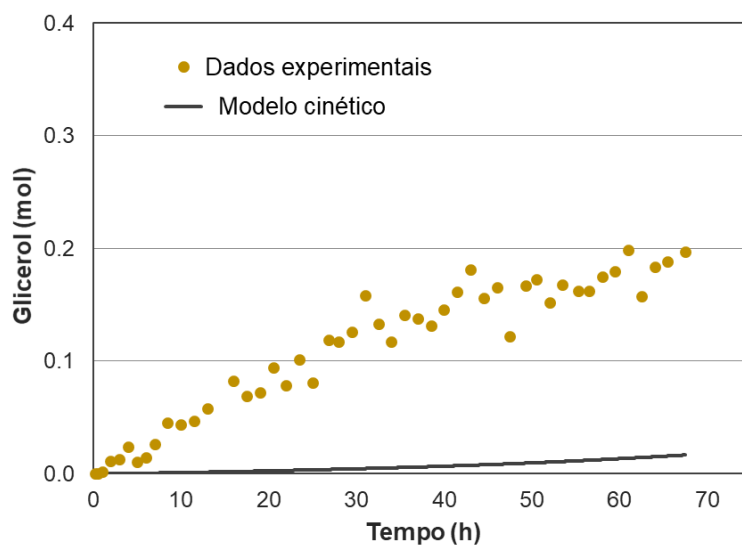


Figura E.7. Dados experimentais e calculados pelo modelo para a permeação de glicerol na membrana 80PVA20KCA20OHD2HDI14-CS2 durante Reação 1 do teste de estabilidade.

